

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Н. Гринвуд, А. Эрншо

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В двух томах

1

Перевод с английского
профессора, д-ра хим. наук В.А. Михайлова,
канд. хим. наук Е.В. Савинкиной,
канд. хим. наук Ю.И. Азимовой,
канд. хим. наук Е.Э. Григорьевой,
Н.М. Логачевой,
канд. хим. наук Л.Ю. Аликберовой



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2008

УДК 541
ББК 24.12я2
Г82

Гринвуд Н.

Г82 Химия элементов : в 2 томах. / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-94774-372-2 (русск.)
ISBN 0-7506-3365-4 (англ.)
Т. 1. — 607 с. : ил.
ISBN 978-5-94774-373-9

В фундаментальном учебном издании английских авторов химия элементов представлена как развивающаяся дисциплина, объединяющая разные области (неорганическую, аналитическую, теоретическую, металлоорганическую, бионеорганическую химию и химическую технологию). Огромный фактический материал изложен в рамках современных теоретических концепций. Вводные главы посвящены вопросам происхождения и распространенности элементов, а также периодичности изменения химических свойств в зависимости от положения в Периодической системе. В каждой из последующих глав систематически изложена химия отдельного элемента или группы родственных элементов. Книга хорошо иллюстрирована, содержит обширный справочный материал и подробную библиографию.

В русском издании книга выходит в двух томах. Том 1 включает главы 1–14.

Для студентов старших курсов, аспирантов и преподавателей химических факультетов и вузов, а также для научных сотрудников и широкого круга специалистов.

УДК 541
ББК 24.12я2

По вопросам приобретения обращаться:
БИНОМ. Лаборатория знаний
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: Lbz@aha.ru, http://www.Lbz.ru

ISBN 978-5-94774-373-9 (Т. 1)
ISBN 978-5-94774-372-2 (русск.)
ISBN 0-7506-3365-4 (англ.)

Copyright © 1984, 1997, Elsevier Science Ltd. All rights reserved
This edition of *Chemistry of the Elements* by N. N. Greenwood and A. Earnshaw is published by arrangement with Elsevier Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, OX5 1GB, England.
© перевод, оформление, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Многие даже хорошие учебники по общей и неорганической химии очень похожи друг на друга, так как оперируют одним и тем же набором теоретических представлений и экспериментальных фактов, значительная часть которых вошла в научный обиход много десятилетий или даже одно-два столетия тому назад. Предлагаемая вниманию российского читателя книга Н. Гринвуда и А. Эрншо не похожа ни на один из таких учебников. Отдавая должное исторически важным ранним этапам развития химии, авторы не просто доводят изложение предмета вплоть до сегодняшнего дня (вернее, почти до дня сдачи в печать второго издания своей книги), но уделяют открытиям и интересным экспериментам последнего времени особенно много внимания. Стремясь освободиться от сложившихся стереотипов, создающих впечатление статичности науки, и представить химию в ее развитии, авторы даже в названии книги открыто отказались от традиционного термина «неорганическая химия», полагая его устаревшим, и заменили его «химией элементов». Если вспомнить известную шутку о том, что неорганическая химия — это то, чем занимаются химики-неорганики, этот терминологический радикализм не покажется столь уж неуместным, тем более что занимаются они, как правило, именно химией элементов.

При создании своего труда авторы, помимо идеи непрерывного развития химии как науки и постоянной опоры на Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева, руководствовались несколькими четко обозначенными в их предисловиях принципами. В кратком изложении они выглядят так:

— вынесение на первый план фактических сторон излагаемого предмета, а не покоящихся на этих основаниях теоретических концепций (впрочем, утверждение авторов об «эфемерности» любых теорий представляется излишне категоричным);

— сбалансированное включение в изложение химии элементов всех связанных с ней разделов из других областей химии (физической, аналитической, элементоорганической, химической технологии и т.п.) и даже глобальных проблем развития общества (так, в главе о водороде достаточно детально обсуждаются перспективы водородной энергетики);

— ориентация на разных читателей: на тех, кого больше привлекают логика и красота науки, и на тех, кто в первую очередь интересуется многообразными приложениями химии в современном мире. Здесь стоит отметить не имеющее прецедента обращение авторов в сотни химических фирм и включение полученной от них информации в текст соответствующих глав, что придает изложению особую привлекательность, хотя порой и не лишено легкого привкуса рекламы.

Читатель без труда обнаружит и те методические принципы, которыми руководствовались авторы, и скорее всего не сможет не согласиться с ними. Наиболее ценная методическая особенность книги — все реже встречающаяся теперь, но в полной мере присущая авторам почти по-юношески романтическая увлеченность химией (сами авторы предпочитают говорить об испытываемом ими волнении и очаровании), которая определяет весь стиль изложения и быстро «заражает» читающего. Естественно, что удовольствие, испытываемое при чтении книги всяким мало-мальски подготовленным читателем, положительно сказывается на эффективности усвоения материала.

Книга Гринвуда и Эрншо давно переведена на многие языки. Русское издание, конечно, запоздало. Однако в определенном смысле оно выходит как нельзя более своевременно — в момент

перехода российской высшей школы на двухуровневую систему бакалавр-магистр (или специалист). Большая часть переводчиков этой книги — преподаватели кафедры неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ), которая одной из первых в России перешла на двухуровневую систему.

Приступая к переводу книги, издательство и коллектив переводчиков исходили из того, что она может служить почти идеальным учебным и справочным пособием для обучающихся в магистратуре и аспирантуре химических факультетов университетов и химических вузов. Книга содержит 31 главу; по сути каждая из них представляет собой исчерпывающую обзорную статью. Все они объединены общей идеей и снабжены в общей сложности несколькими тысячами ссылок на монографии, обзоры и оригинальные статьи. Это предоставляет студенту, аспиранту и преподавателю самые широкие и разнообразные возможности работы над материалом — от создания небольшого курса лекций, охватывающего по усмотрению преподавателя содержание всего нескольких глав, до составления обстоятельных обзоров литературы и курсовых работ с использованием приведенной в книге библиографии. Книга является прекрасной стартовой площадкой для перехода от изучения химии к самостоятельной творческой работе в науке.

Разумеется, круг возможных читателей этого учебника не ограничивается будущими магистрами, аспирантами и преподавателями высшей школы. Чтение учебника не предполагает очень серьезной предварительной физико-химической подготовки, поэтому отдельные главы с интересом и большой пользой для себя прочтут продвинутый школьник, хорошо успевающий студент-химик младших курсов, не чувствующий себя вполне удовлетворенным предлагаемым ему обязательным учебным материалом школьный преподаватель. Много интересного найдет в книге молодой (да и не только молодой!) ученый. По названным причинам книга будет выглядеть вполне уместно в фондах почти любой библиотеки — от школьной и районной до библиотеки академического института.

Перевод выполнен В.А. Михайловым (предисловия, гл. 1–3, 31), Е.В. Савинкиной (гл. 4–7, 28, 29, приложения), Ю.И. Азимовой (гл. 8), Е.Э. Григорьевой (гл. 9, 10), Н.М. Логачевой (гл. 11–13), Л.Ю. Аликберовой (гл. 14–18), Н.С. Рукк (гл. 19–22, 30), М.Ф. Рукк (гл. 23–25), С.М. Пестовым (гл. 26, 27).

В.А. Михайлов

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

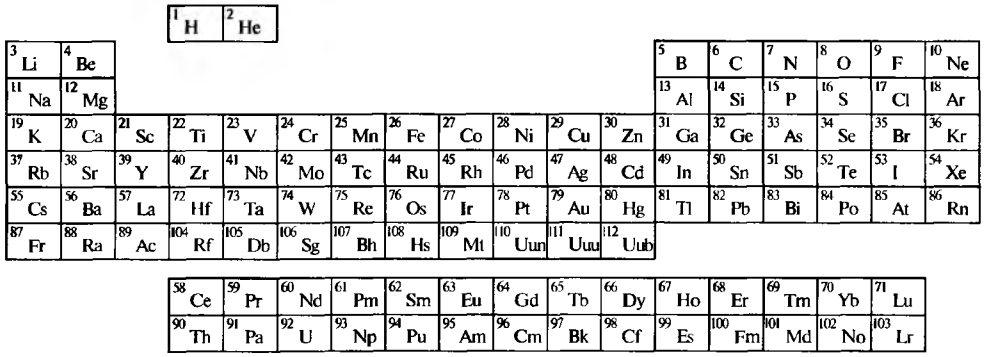
Появившись впервые в 1984 г., эта книга быстро зарекомендовала себя как один из лучших учебников и полезный справочник. Она была одобрена и студентами, и преподавателями и уже переведена на несколько языков в Европе и Азии. Было ясно, что новые подходы, положенные в ее основу (см. предисловие к первому изданию), высоко оцениваются научной и педагогической общественностью, и нам неоднократно и настойчиво предлагали выпустить второе издание книги. В соответствии с этими пожеланиями мы полностью пересмотрели и сделали более современным текст и добавили более 2000 новых ссылок на работы, появившиеся после выхода в свет первого издания. В связи с последними достижениями химии элементов в текст внесены бесчисленные изменения и дополнения, затронувшие фактически каждую страницу. В то же время при тщательном редактировании книги мы постарались сохранить все ее особенности, сделавшие первое издание столь привлекательным для читателей.

Основной план книги остался неизменным, лишь раздел о химии металлоорганических соединений был изъят из главы 8 («Углерод») и включен вместе с кратким изложением других аспектов координационной химии в переработанную главу 19. Однако химия даже самых простых с точки зрения химика элементов за последние годы существенно обогатилась, а иногда даже претерпела драматические изменения. Так, современную сложную химию щелочных металлов нельзя было даже представить десять иди двадцать лет тому назад; например, для лития в настоящее время известно по меньшей мере 20 способов координации с координационными числами от 1 до 12. Известны соединения с *анионами* щелочных металлов и даже элéктриды. Аналогичным образом в химии металлоорганических соединений все больший интерес вызывают тяжелые элементы группы магния, особенно их соединения с крупными лигандами. Продолжает удивлять химиков бор, химия кластеров на его основе постоянно развивается и расширяется, так же как химия соединений, содержащих связь сера—азот, химия гетерополикислот, бионеорганическая химия многих элементов, химия соединений лантанидов в низких степенях окисления и т.д. Подобное утверждение верно для материала практически всех остальных глав вплоть до синтеза и определения свойств самого тяжелого из трансактинидных элементов с $Z = 112$. Здесь уместно напомнить, что в настоящее время известно на 49 элементов больше, чем знал Менделеев (63 элемента), когда создавал свою периодическую систему элементов.

О быстром прогрессе химии элементов за последние 15 лет свидетельствуют также несколько совершенно новых разделов, посвященных не существовавшим ранее совершенно неожиданным областям химии. К ним относятся а) координационные соединения дигапто-диводорода, б) фуллерены и их многочисленные производные, в) меткары и г) высокотемпературные оксидные сверхпроводники.

Мы надеемся, что новое издание «Химии элементов» окажется столь же полезным для его читателей, как и предыдущее, и они испытают то же волнение и очарование, которые вызывает у нас эта развивающаяся на наших глазах область науки. Мы должны также поблагодарить наших многочисленных корреспондентов, сообщавших нам о своих работах, и Школу химии университета города Лидс, создавшую нам благоприятные условия для работы над книгой.

Н.Н. Гринвуд
А. Эрншо
Август, 1997



1 Происхождение элементов. Изотопы и атомные массы

1.1. Введение

Эта книга посвящена химии элементов. В настоящее время известно 112 элементов, хотя не все из них встречаются в природе. Из 92 элементов от водорода до урана все, за исключением технеция и прометия, найдены на Земле, технеций обнаружен на некоторых звездах. Еще 20 элементов были добавлены искусственным ядерным синтезом в лабораториях. Почему в природе существуют только 90 элементов? Чем обусловлены наблюдаемые распространенности элементов и относительные содержания каждого изотопа в природной смеси? Конечно, мы должны также ответить на вопрос, в какой степени изотопный состав элементов подвержен изменениям в природе, имея в виду, что его изменения ведут к непостоянству атомных масс и, возможно, даже ставят под сомнение классические способы определения химического состава и строения веществ посредством химического анализа.

Теорий много, и всегда важно четко различать экспериментальные данные, модели, полезные для планирования последующих экспериментов, и принятые в данное время теории, цель которых — интерпретация известных фактов. «Пробная», т.е. неокончательная природа нашего знания, вероятно, нигде не проявляется с большей очевидностью, чем в вопросах о происхождении химических элементов и их современном изотопном составе, которые рассматриваются в нескольких первых разделах этой главы. Это и неудивительно, так как прогресс в этой огромной области знания стал возможен лишь в последние десятилетия благодаря новым открытиям в ядерной физике, астрофизике, теории относительности и квантовой теории.

1.2. Происхождение Вселенной

В настоящее время большинство ученых объясняют происхождение и эволюцию Вселенной к ее современному виду теорией Большого Взрыва [1]. Эта теория предполагает, что вся материя Вселенной некогда была сосредоточена в первичном ядре с огромными плотностью ($\sim 10^{96}$ г · см$^{-3}$) и температурой ($\sim 10^{32}$ K), которое по некоторым причинам взорвалось и распространило излучение и материю по всему пространству. По мере расширения Вселенная охлаждалась; это позволило постепенно дифференцироваться четырем основным типам взаимодействия и привело к образованию частиц различных типов. Наука ничего не может сказать об условиях, существовавших до достижения времени Планка t_P $[(Gh/c^5)^{1/2} = 1{,}33 \cdot 10^{-43}$ с], когда гравитационные и электромагнитные, а также сильные и слабые ядерные взаимодействия были недифференцированы и равносильны. Через 10^{-43} с после Большого Взрыва ($T = 10^{31}$ K) гравитация выделилась как отдельная сила, а через 10^{-35} с (10^{28} K) сильные ядерные взаимодействия отделились от все еще неразделенных сил электромагнитного и слабого ядерного взаимодействия. Речь здесь идет о невообразимо малых временах и высоких температурах: так, например, фотону, движущемуся со скоростью света, нужно 10^{-24} с, чтобы преодолеть расстояние, равное диаметру атомного ядра. Через 10^{-10} с после Большого Взрыва температура, согласно расчетам, понизилась до 10^{15} K, что позволило дифференцироваться электромагнитным и слабым взаимодействиям. К моменту $6 \cdot 10^{-6}$ с ($1{,}4 \cdot 10^{12}$ K) из кварков образовались протоны и нейтроны, затем стабилизировались электроны. Через одну секунду от момента Взрыва, после периода аннигиляции

частиц и античастиц и образования электромагнитных фотонов Вселенная уже была населена частицами, названия которых хорошо знакомы всем химикам — протонами, нейтронами и электронами.

Вскоре после этого сильные ядерные взаимодействия вызвали соединение большого числа протонов и нейтронов в ядра дейтерия (p + n), а затем и гелия (2p + 2n). *Так начался процесс возникновения элементов.* В течение этого маленького отрезка космической истории, приходящегося на 10–500 с после Взрыва, вся Вселенная представляла собой как бы огромный гомогенный термоядерный реактор, превращающий водород в гелий. До этого ядра гелия не могли существовать — температура была настолько высокой, что мощное излучение немедленно превратило бы их снова в протоны и нейтроны. В дальнейшем вследствие продолжающегося расширения Вселенной плотность частиц стала слишком низкой для реализации этих хотя и сильных, но короткодействующих взаимодействий. Вычисления, таким образом, показывают, что в течение примерно 8 минут около четверти массы Вселенной превратилось в ядра гелия, а около трех четвертей осталось в виде водорода. Одновременно около 10^{-3}% ее массы превратилось в ядра дейтерия и около 10^{-6}% — в ядра лития. Эти выводы космологической теории Большого Взрыва подтверждаются экспериментальными наблюдениями. Повсюду во Вселенной — и в самых старых звездах нашей Галактики, и в молодых звездах удаленных от нас галактик — распространенность гелия близка к 25%. Еще более удивительно, что предсказанная концентрация дейтерия была обнаружена в межзвездных облаках. Кроме того, как станет понятно далее, на звездах ядра дейтерия разрушаются сразу же после их образования, и вблизи них не создается заметной равновесной концентрации ядер дейтерия из-за высокой температуры звездного окружения. Единственным источником дейтерия во Вселенной предстает, таким образом, Большой Взрыв. Никакая другая космологическая теория не может в настоящее время объяснить наблюдаемое соотношение H : He : D.

Две другие характеристики Вселенной также легко объясняются теорией Большого Взрыва. Во-первых, как было обнаружено Э. Хабблом в 1929 г., свет, получаемый Землей от далеких галактик, всегда тем более смещен к красному концу спектра, чем больше расстояние до его источника. Это означает, что Вселенная все еще расширяется, и обратная экстраполяция во времени после некоторых допущений показывает, что Большой Взрыв произошел около 15 млрд лет тому назад. Независимые оценки возраста Вселенной, выполненные другими способами, неизменно приводят к близкому результату. Во-вторых, теория убедительно объясняет (скорее даже предсказывает) существование всемирного изотропного космического излучения со спектром черного тела. Это излучение (соответствующее по последним измерениям температуре 2,735 ± 0,06 K) было открыто в 1965 г. А. Пензиасом и Р. Вильсоном [2] и рассматривается как затухающий реликт Большого Взрыва. Ни одна из других предложенных к настоящему времени космологических теорий не может объяснить все эти разнообразные наблюдения.

1.3. Распространенность элементов во Вселенной

Информация о распространенности по крайней мере некоторых элементов на Солнце, звездах, в газовых туманностях и в межзвездном пространстве была получена при детальном спектроскопическом анализе в различных диапазонах электромагнитного спектра. Эти данные дополняются прямым анализом образцов земных пород и метеоритов, а в последние годы все в большей степени и образцов вещества комет, лунных пород и проб, взятых с поверхности других планет Солнечной системы и их спутников. Результаты свидетельствуют о сильной дифференциации вещества в Солнечной системе и некоторых звездах, но картина в целом удивляет однородностью состава. Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной, на его долю приходится 88,6% всех атомов (или ядер). Гелия примерно в 8 раз меньше (11,3%), и на эти два элемента вместе приходится 99,9% всех атомов и около 99% массы Вселенной. Ядерный синтез более тяжелых элементов из водорода и гелия прошел, таким образом, в малой степени.

Имеются различные оценки распространенности элементов во Вселенной, и хотя они иногда различаются в деталях для отдельных элементов, эти расхождения редко превышают коэффициент 3 ($10^{0,5}$) на шкале, охватывающей 12 порядков. Соответствующие данные представлены на рис. 1.1. На нем хорошо видны некоторые особенности, которые должны быть объяснены любой удовлетворительной теорией происхождения элементов. К этим особенностям относятся, например, следующие:

1) распространенность элементов с ростом атомного массового числа A уменьшается экспоненциально до $A \approx 100$ (т.е. $Z \approx 42$);

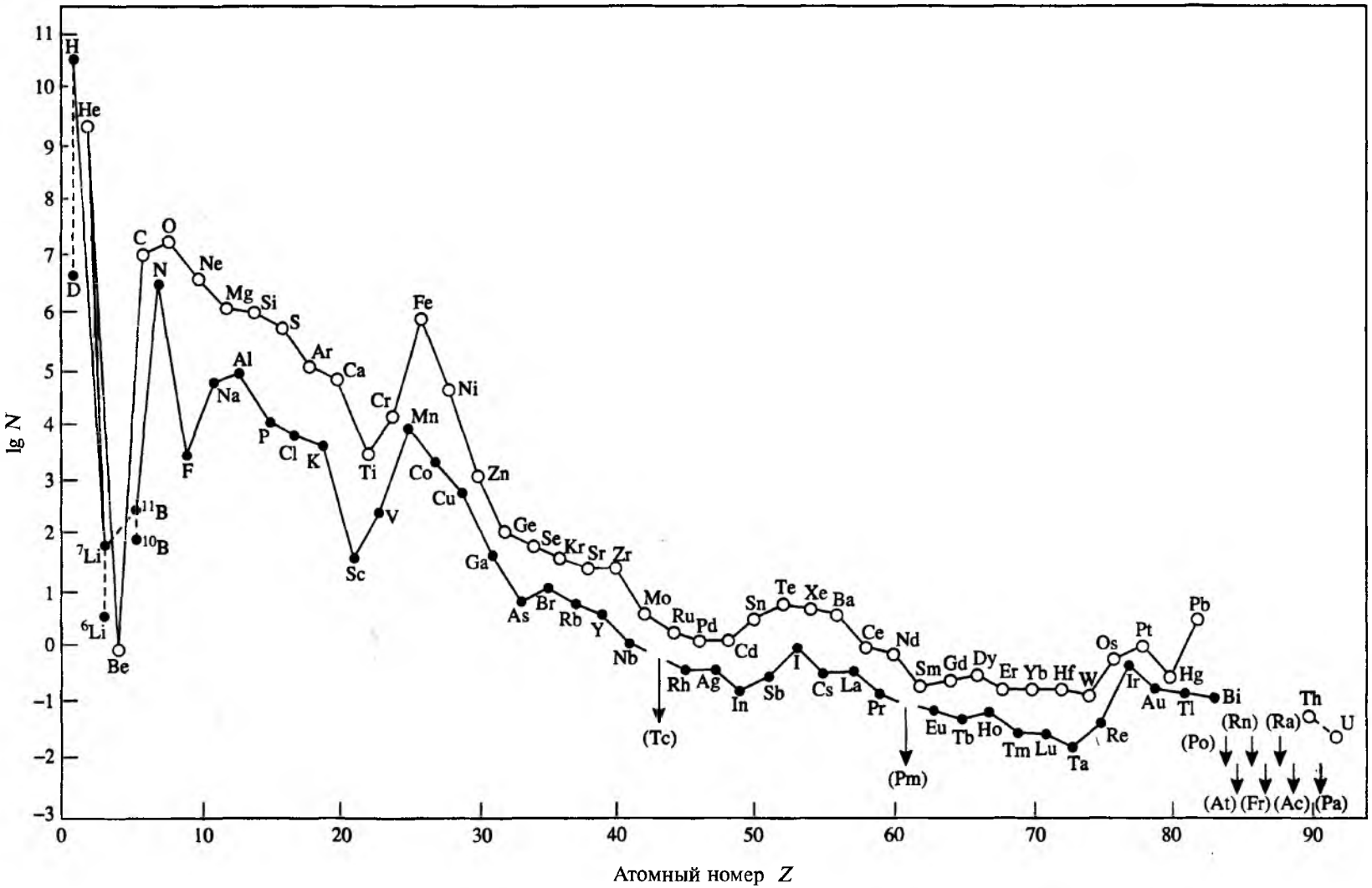


Рис. 1.1. Распространенность элементов во Вселенной как функция атомного номера Z. Распространенность выражена как число атомов на 10^6 атомов Si и отложена в логарифмической шкале [A.G.W. Cameron, Space Sci. Rev., **15**, 121–146 (1973)], учтены также некоторые более новые данные)

после этого уменьшение замедляется и временами маскируется локальными флуктуациями;

2) в интервале Z от 23 до 28 присутствует явно выраженный пик, охватывающий V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; максимум этого пика приходится на Fe, распространенность которого примерно в 10^3 раз превышает значение, ожидаемое из общего хода кривой;
3) дейтерий (D), Li, Be и B — более редкие элементы по сравнению с соседними H, He, C и N;
4) среди более легких ядер (вплоть до Sc, $Z=21$) те из них, массы которых кратны 4, более распространены по сравнению с их соседями, например ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg, ^{28}Si, ^{32}S, ^{36}Ar и ^{40}Ca (правило Г. Оддо, 1914);
5) атомы с четными A более распространены по сравнению с атомами с нечетными A (на рис. 1.1 это проявляется в виде смещения вверх кривой для четных Z, исключением является лишь бериллий с устойчивым изотопом $^{9}_{4}Be$ и несуществующим $^{8}_{4}Be$).

Еще две особенности становятся заметными, если рассмотреть график зависимости распространенности элементов от A, а не от Z:

6) атомы тяжелых элементов, как правило, обогащены нейтронами, тяжелые обогащенные протонами нуклиды редки;
7) двойные максимумы распространенности наблюдаются при $A=80$, 90; $A=130$, 138; $A=196$, 208 (см. рис. 1.5, с. 19).

Необходимо также объяснить существование в природе естественных радиоактивных элементов, периоды полураспада которых (или периоды полураспада их предшественников) существенно меньше, чем предполагаемый возраст Вселенной.

В результате широких исследований, выполненных в течение последних 40 лет, стало возможным дать детальное и убедительное объяснение изложенных выше экспериментальных данных. Историческая последовательность достижений, приведших к современному уровню понимания проблемы происхождения элементов, коротко представлена в дополнении 1.1. Поскольку эта проблема тесно

Дополнение 1.1. Происхождение элементов — исторические вехи

1890-е гг.	Первые систематические исследования распространенности элементов на Земле	Ф. Кларк, Г. Вашингтон и др.
1905	Специальная теория относительности: $E=mc^2$	А. Эйнштейн
1911	Ядерная модель атома	Э. Резерфорд
1913	Открытие изотопов у стабильного элемента (Ne)	Дж. Томсон
1919	Первая ядерная реакция $^{14}_{7}N(\alpha,p)^{17}_{8}O$	Э. Резерфорд
1925–1928	Первые спектроскопические данные о распространенности элементов на звездах	С. Пэйн; Г. Расселл
1929	Первая публикация о звездном нуклеосинтезе при слиянии протонов с образованием гелия и более тяжелых нуклидов	Р. Аткинсон и Ф. Хутерменс
1937	«Отсутствующий» элемент с $Z=43$ (технеций) синтезирован по реакции $^{99}_{42}Mo(d,n)^{99}_{43}Tc$	К. Перье и Э. Сегре
1938	Двумя учеными независимо предложен каталитический CNO-процесс, облегчающий ядерный синтез в звездах	Х. Бете, К. фон Вайцзеккер
1938	Открыт процесс деления урана	О. Хан и Ф. Штрассман
1940	Синтез первого трансуранового элемента $^{239}_{93}Np$	Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон
1947	Среди продуктов деления урана открыт последний «отсутствующий» элемент с $Z=61$ (Pm)	Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл
1948	В теорию расширяющейся после Большого Взрыва Вселенной включена теория (неверная) нуклеогенезиса	Р. Альфер, Х. Бете и Г. Гамов
1952–1954	Нуклеогенезис дополнен процессом горения гелия	Э. Салпетер, Ф. Хойл
1954	Перечень протекающих в звездах реакций дополнен медленным поглощением нейтронов	А. Камерон
1955–1957	Создана исчерпывающая теория звездного синтеза всех элементов и их космической распространенности	Э. Бербидж, Дж. Бербидж, У. Фаулер, Ф. Хойл
1965	Открыто реликтовое изучение 2,7 K	А. Пензиас и Р. Вильсон

связана с теориями эволюции звезд, в следующем разделе коротко описаны различные типы звезд, а затем мы перейдем к обсуждению различных процессов синтеза химических элементов.

1.4. Эволюция звезд и их спектральные классы [3, 4]

В общих чертах эволюцию звезд можно представить следующим образом. Первая стадия — формирование звезды за счет аккреции, т.е. обусловленного силами гравитации падения вещества исходного холодного водородно-гелиевого облака на первоначально образовавшееся в нем ядро. Для звезды с размерами и средней плотностью Солнца (масса $1{,}991 \cdot 10^{30}$ кг $= 1 M_\odot$) данная стадия может занять около 20 лет. Это гравитационное сжатие сопровождается выделением тепла, часть которого теряется в виде излучения, однако продолжающееся сжатие приводит к росту температуры, до тех пор пока в центральной части звезды (ядре) при $\sim 10^7$ K не начинаются ядерные реакции. Энергия этих реакций компенсирует радиационные потери, вследствие чего устанавливается состояние временного равновесия или стационарное состояние.

Когда ~10% водорода в ядре звезды уже истрачено на ядерные реакции, возобновляется процесс гравитационного сжатия и роста температуры. При $\sim 2 \cdot 10^8$ K начинается выгорание гелия за счет реакций ядерного слияния. Далее следуют истощение запаса гелия и сжатие с ростом температуры до $\sim 10^9$ K, когда становятся возможными ядерные реакции с участием более тяжелых ядер ($Z = 8$–22). Продолжительность этих процессов сильно зависит от массы звезды. Она может составить 10^{12} лет для звезды с массой $0{,}2\ M_\odot$, 10^{10} лет для одной солнечной массы, 10^7 лет для массы $10\ M_\odot$ и всего $8 \cdot 10^4$ лет для звезды с массой $50\ M_\odot$, т.е. чем массивнее звезда, тем быстрее она расходует свое ядерное топливо. Дальнейшие катастрофические изменения приводят к выбросу значительной части звездного вещества в окружающее пространство, где оно вместе с водородом и гелием вовлекается в формирование следующего поколения звезд. Следует, однако, заметить, что, поскольку максимум кривой энергии связи в ядре приходится на железо, в экзотермических процессах рассмотренного типа, протекающих самопроизвольно при достаточном повышении температуры, возникают только элементы легче железа ($Z = 26$). Для образования элементов тяжелее железа требуется уже подвод энергии.

Доказательства, на которых основывается обсуждаемая теория эволюции звезд, почерпнуты не только из совокупности известных ядерных реакций и релятивистского принципа эквивалентности массы и энергии. Важнейшее значение имеет спектроскопическое изучение света, поступающего к нам от звезд. Спектральная классификация звезд — это краеугольный камень современной экспериментальной астрофизики. Спектроскопический анализ звездного света дает ценную информацию о химическом составе звезд, позволяя не только идентифицировать присутствующие там элементы, но и оценить их относительные концентрации. Кроме того, обусловленное эффектом Доплера «красное смещение» спектральных линий может быть использовано для оценки относительных движений звезд и их удаленности от Земли. Более тонкие измерения позволяют определить температуру поверхности звезд по спектральным характеристикам их теплового излучения: чем выше температура, тем короче длина волны в максимуме эмиссии. Поэтому более холодные звезды кажутся нам красными, а более горячие звезды по мере роста температуры — соответственно желтыми, белыми и голубыми. Различия в цвете звезд, как показано в табл. 1.1, связаны также с различиями в их химическом составе.

Если спектральные классы звезд (или их температуры) отложить в зависимости от звездной величины (или светимости), на диаграмме выявится несколько предпочтительных областей, в которые попадает большинство звезд. Такие диаграммы были впервые построены независимо друг от друга Э. Герцшпрунгом в 1905–1907 гг. и Г. Ресселлом в 1913 г. и теперь называются диаграммами Герцшпрунга–Рессела (рис. 1.2). Более 90% всех звезд располагаются вдоль широкой полосы, называемой главной последовательностью. Она охватывает все спектральные классы и весь интервал изменения звездных величин от больших и горячих звезд класса O с большой массой в верхней части диаграммы до маленьких плотных, красноватых звезд класса M в ее нижней части. Определения «большой» и «маленький» имеют здесь лишь относительное значение, так как все звезды вдоль главной последовательности классифицируются как карлики.

Следующая наиболее многочисленная группа звезд расположена выше и правее главной последовательности. Звезды этой группы называются красными гигантами. Например, Капелла и

Таблица 1.1. Спектральные классы звезд

Класс[a)]	Цвет	Температура поверхности, K	Спектральная характеристика	Примеры
O	Голубой	> 25 000	Линии ионизированного He и других элементов; слабые линии H	10 в созвездии Ящерицы
B	Голубовато-белый	11 000–25 000	Преобладают H и He	Ригель, Спика,
A	Белый	7500–11 000	Очень сильные линии H	Сириус, Вега
F	Желтовато-белый	6000–7000	Линии H слабее; становятся хорошо заметными линии ионизированных металлов	Канопус, Процион
G	Желтый	5000–6000	Преобладают линии ионизированных и нейтральных металлов (особенно Ca)	Солнце, Капелла
K	Оранжевый	3500–5000	Линии нейтральных металлов и полосатые спектры простых радикалов (например, CN, OH, CH)	Арктур, Альдебаран
M	Красный	2000–3500	Преобладают полосатые спектры простых молекул (например, TiO)	Бетельгейзе, Антарес

[a)] Существует дальнейшее деление каждого класса на 10 подклассов, например ...F8, F9, G0, G1, G2,... Солнце (температура поверхности 5780 K) относится к подклассу G2. Последовательность букв, обозначающих классы звезд, сложилась исторически и, возможно, ее легче всего запомнить с помощью мнемонической фразы «Oh Be A Fine Girl (Guy), Kiss Me».

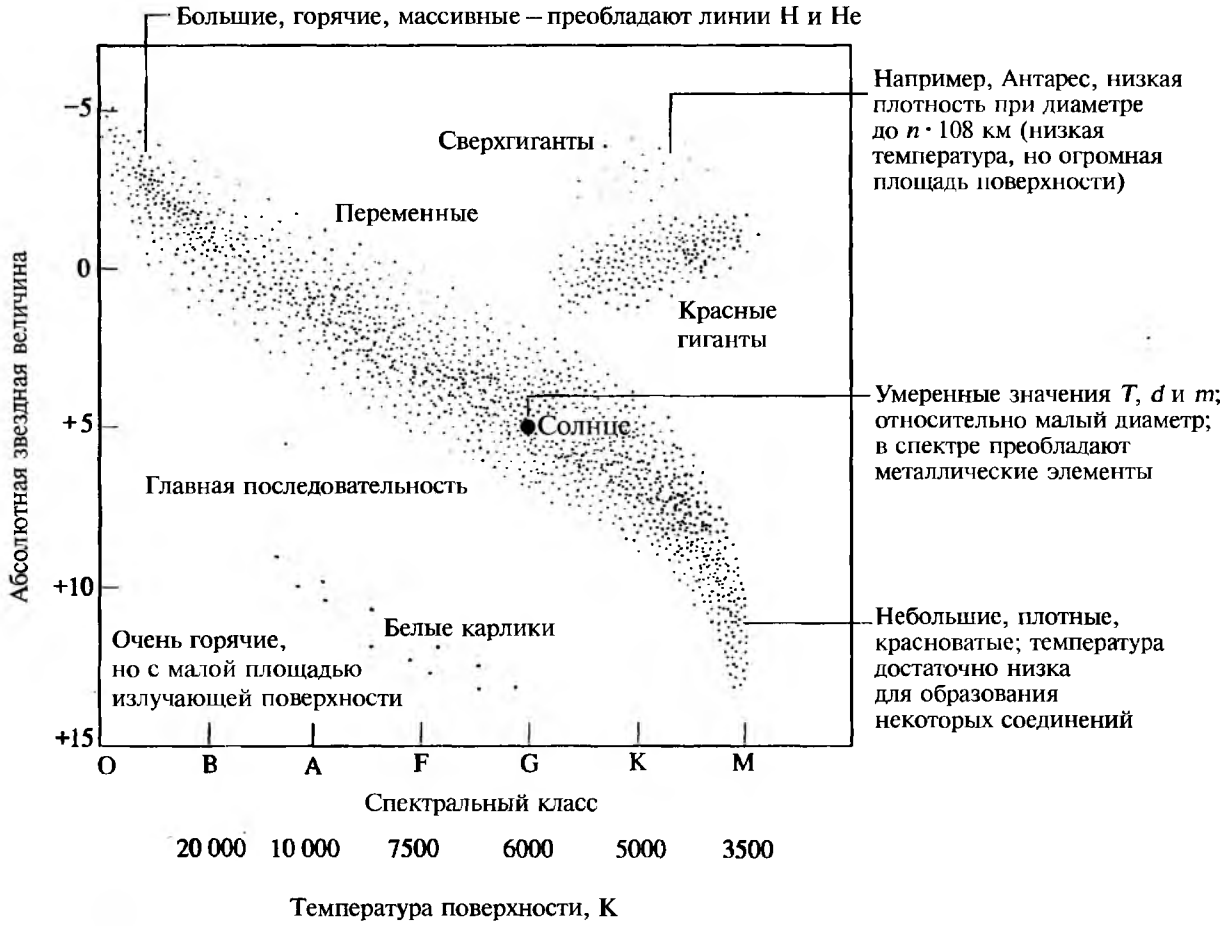


Рис. 1.2. Диаграмма Герцшпрунга–Ресселла для звезд с известной светимостью и спектральным классом

Солнце относятся к классу G, но Капелла в 100 раз ярче Солнца. Так как обе звезды имеют одинаковую температуру, следует заключить, что излучающая поверхность Капеллы в 100 раз, а радиус в 10 раз больше, чем у Солнца. Выше красных гигантов расположены супергиганты, подобные Антаресу (рис. 1.3), температура поверхности которого вдвое ниже, чем у Солнца, но яркость в 10 000 раз больше; отсюда мы заключаем, что его радиус в 100 раз превышает радиус Солнца. Нижний левый угол диаграммы, напротив, населен относительно горячими звездами с низкой яркостью, что указывает на их небольшие размеры. Это — белые карлики, подобные Сириусу B, имеющему массу Солнца при размерах Земли и плотности, достигающей $\sim 5 \cdot 10^4$ г/см$^{-3}$.

Теперь можно связать описание типов звезд с предстоящим в следующем разделе обсуждением термоядерных процессов и синтеза элементов. Когда протозвезда начинает за счет гравитационного сжатия формироваться из межзвездного облака, состоящего из водорода и гелия, ее температура возрастает, пока не достигает такого значения, при котором в ее центральной части сможет поддерживаться реакция протонного горения (с. 17). На этой стадии звезда с массой, приблизительно равной массе Солнца, попадает в главную последовательность, где проводит, возможно, 90% своей жизни, понемногу теряя массу, но генерируя колоссальные количества энергии. Последующее

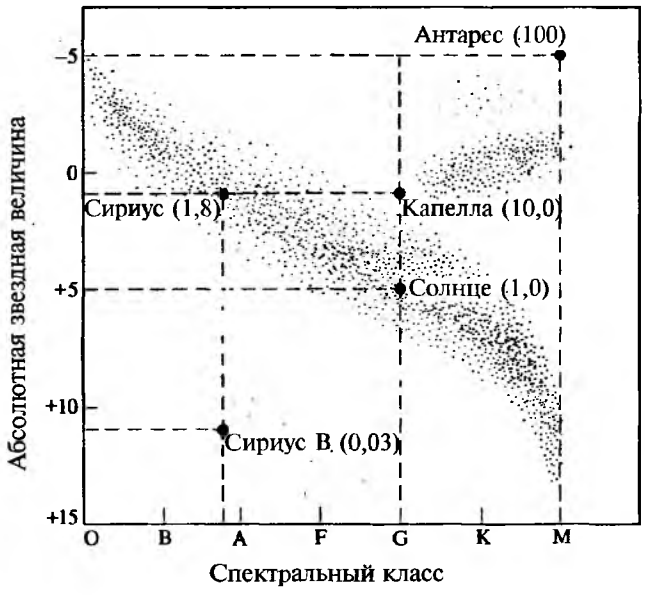


Рис. 1.3. Сопоставление различных звезд на диаграмме Герцшпрунга–Ресселла. Числа в скобках обозначают приблизительный диаметр звезды (диаметр Солнца принят за единицу)

истощение водорода в ядре звезды (но не в ее внешних слоях) приводит к дальнейшему сжатию и формированию ядра, в котором начинается реакция горения гелия. При этом бóльшая часть оставшегося водорода выталкивается в протяженную и разреженную внешнюю оболочку — звезда становится красным гигантом, так как ее огромная излучающая поверхность не может более поддерживаться при столь же высокой температуре, что и ранее, несмотря на более высокую температуру ядра. Температура поверхности типичных красных гигантов составляет 3500–5500 K, они в 10^2–10^4 раз ярче и в 10–100 раз больше Солнца. На более поздних стадиях в красных гигантах могут протекать реакция горения углерода (с. 19) и затем, в ходе окончательного превращения звезды в белого карлика, α-процесс (с. 19).

Многие звезды образуют связанные системы двойных звезд, обращающихся вокруг общего центра масс. Если, как это часто случается, две звезды имеют различные массы, более массивная из них эволюционирует быстрее и достигает стадии белого карлика раньше своего партнера. Когда вторая звезда расширяется, превращаясь в красного гиганта, ее протяженная атмосфера достигает белого карлика. Это приводит к неустойчивости, заканчивающейся взрывом и выбросом вещества по направлению к более массивному партнеру. Яркость белого карлика при этом увеличивается иногда даже в десятки тысяч раз, что выглядит как рождение новой звезды (так как сама двойная звезда до этого была невидима для невооруженного глаза).

Как мы увидим при описании e- и γ-процессов (с. 20), в звездах главной последовательности могут возникать еще более эффектные неустойчивости. Если начальная масса звезды превышает 3,5 солнечной массы, ее гравитационный коллапс, согласно современным теориям, может быть настолько катастрофичным, что система сжимается до плотности, превышающей плотность ядерной материи, и превращается в черную дыру. Для звезд главной последовательности с массой 1,4–3,5 $M_\odot$ сжатие, вероятно, останавливается при достижении ядерной плотности, приводя к образованию быстро вращающейся нейтронной звезды (с плотностью $\sim 10^{14}$ г/см$^{-3}$), которая может быть наблюдаема как пульсар, испускающий импульсное электромагнитное излучение в широком интервале частот при частоте пульсаций, составляющей доли секунды. Внезапная остановка коллапсирующего ядра в процессе сжатия звезды после достижения им ядерной плотности приводит к быстрому

подъему температуры (до $\sim 10^{12}$ K) и давления, вследствие чего возникает ударная волна. Достигнув внешней оболочки звезды, она вызывает быстрое сжатие и резкий рост температуры, что, в свою очередь, инициирует многие новые ядерные реакции и приводит к взрыву с выбросом вовне значительной части массы звезды. Конечным результатом становится рождение сверхновой звезды, яркость которой может быть в 10^8 раз выше, чем у исходной звезды. В этот момент яркость сверхновой звезды сравнима с яркостью всей остальной галактики, в которой она сформировалась. Далее яркость падает экспоненциально, часто период ее полуослабления составляет около двух месяцев. Сверхновые, новые и неустойчивые переменные звезды из числа угасающих красных гигантов являются, таким образом, наиболее вероятными кандидатами на синтез более тяжелых элементов и их выброс в межзвездное пространство с последующим вовлечением при конденсации межзвездной материи в более поздние генерации звезд главной последовательности, подобных Солнцу. Следует, однако, подчеркнуть, что теории происхождения химических элементов возникли совсем недавно и все детали протекающих при этом процессов еще далеко не поняты. Эта область знаний в настоящее время очень активно развивается, и некоторые из положений этой главы имеют предварительный характер и, несомненно, будут модифицированы и уточнены в результате новых экспериментальных и теоретических исследований. С этой оговоркой мы переходим к более детальному описанию ядерных процессов синтеза химических элементов.

14-5-2008

1.5. Синтез элементов [5–9]

Для объяснения существования разных типов звезд и наблюдаемой распространенности элементов предложены следующие классы ядерных реакций:

1) экзотермические процессы в недрах звезд, протекающие в такой последовательности: горение водорода, горение гелия, горение углерода, α-процесс, равновесный процесс (е-процесс);
2) процессы захвата нейтронов — s-процесс и r-процесс, протекающие соответственно с участием медленных (slow) и быстрых (rapid) нейтронов;
3) различные процессы, включающие p-процесс (захват протона) и реакции скалывания внутри звезд, а также x-процесс — скалывание галактическими космическими лучами в межзвездном пространстве (с. 21).

1.5.1. Горение водорода

Когда температура сжимающейся массы атомов водорода и гелия достигает $\sim 10^7$ K, становится возможным протекание последовательности термоядерных реакций, наиболее важные из которых приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Термоядерные реакции с участием протонов

Реакция	Выделяющаяся энергия Q	Время реакции [a]
$^1H + {}^1H \rightarrow {}^2H + e^+ + \nu_e$	1,44 МэВ	$1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет
$^2H + {}^1H \rightarrow {}^3He + \gamma$	5,49 МэВ	0,6 с
$^3He + {}^3He \rightarrow {}^4He + 2\,{}^1H$	12,86 МэВ	10^6 лет

[a] Приведенное здесь время реакции — это время, необходимое для того, чтобы половина исходных частиц вступила в реакцию; оно сильно зависит от температуры и плотности. Приведенные значения соответствуют условиям в центре Солнца, т.е. $1{,}3 \cdot 10^7$ K и 200 г · см$^{-3}$.
1 МэВ на атом ≡ $96{,}485 \cdot 10^6$ кДж · моль$^{-1}$.

Процесс в целом, как легко видеть, превращает четыре протона в ядро гелия с одновременным испусканием двух позитронов и двух нейтрино:

$$4\,{}^1H \longrightarrow {}^4He + 2e^+ + 2\nu_e; \qquad Q = 26{,}72 \text{ МэВ}$$

После учета энергии, уносимой двумя нейтрино ($2 \cdot 0{,}25$ МэВ) на долю излучения остается 26,22 МэВ, т.е. 4,20 пДж на атом гелия или $2{,}53 \cdot 10^9$ кДж·моль$^{-1}$. Эта огромная энергия выделяется за счет разности между массой образовавшегося ядра гелия-4 и массой четырех протонов, из которых оно возникло. Указанная разность составляет 0,028 а.е.м.

Кроме того, на периферии звезды протекают реакции между протонами, дейтронами и ядрами ^{3}He, но мы не будем на них останавливаться. Заметим лишь, что масса звезды при рассматриваемых превращениях почти не меняется (потеря массы составляет лишь 0,7%). Например, на Солнце каждую секунду 600 млн т водорода превращается в 595,5 млн т гелия, а 4,5 млн т материи трансформируется в энергию. Эта энергия высвобождается глубоко в недрах Солнца в виде жесткого γ-излучения, которое, взаимодействуя со звездным

веществом, постепенно превращается в фотоны с большей длиной волны. Чтобы достичь поверхности Солнца излучению нужно, вероятно, около 1 млн лет.

Солнце не относится к звездам первого поколения в главной последовательности, поскольку имеются спектроскопические свидетельства наличия на нем многих более тяжелых элементов, сформировавшихся, как полагают, в других типах звезд и затем распространившихся по Галактике, чтобы при удобном случае оказаться вовлеченными в последующие поколения звезд главной последовательности. В присутствии более тяжелых элементов, в частности углерода и азота, возможна каталитическая последовательность ядерных реакций (рис. 1.4), содействующая превращению протонов в гелий (Х. Бете и К. фон Вайцзеккер, 1938 г.). Результирующая реакция с выделением энергии 26,72 МэВ здесь точно та же, что и рассмотренная раньше, но два нейтрино уносят 0,7 и 1,0 МэВ соответственно, оставляя на излучение 25,0 МэВ (4,01 пДж) на цикл. Кулоновские барьеры в C–N–O-цикле в 6–7 раз выше, чем при прямом взаимодействии протон–протон, поэтому каталитический цикл не становится доминирующим до тех пор, пока температура не достигнет $\sim 1{,}6 \cdot 10^7$ K. Оценки показывают, что на Солнце доля каталитического процесса в общем балансе энергии составляет около 10%.

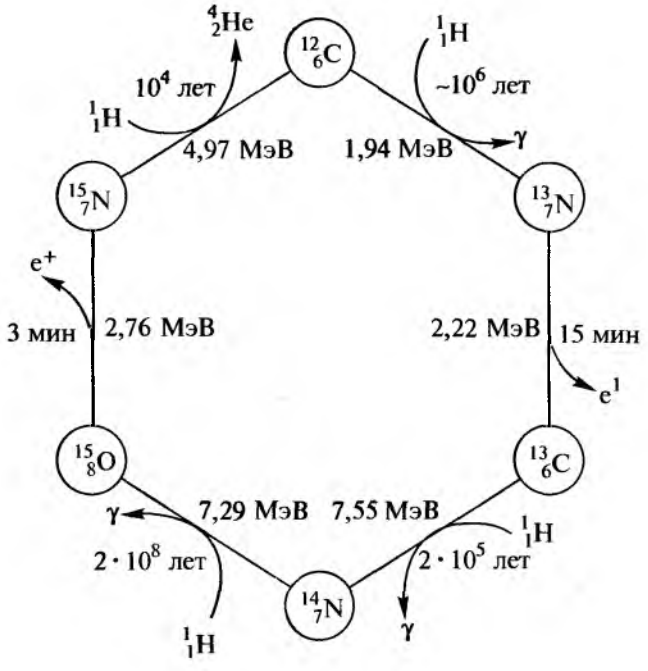


Рис. 1.4. Каталитический C–N–O-цикл конверсии ^{1}H в ^{4}He. Указаны рассчитанные времена полупревращения для отдельных стадий при $1{,}5 \cdot 10^7$ K

Когда в подобной Солнцу звезде главной последовательности выгорает, превратившись в гелий, около 10% водорода, направленное вовне тепловое давление излучения становится недостаточным, чтобы противостоять силам гравитации, и наступает следующая стадия сжатия. В ходе этого процесса гелий концентрируется в плотном ($\rho \approx 10^5$ г · см$^{-3}$) центральном ядре и температура возрастает до $\sim 2 \cdot 10^8$ K. Этого достаточно для преодоления кулоновских потенциальных барьеров вокруг ядер гелия, чтобы сделать возможным процесс горения гелия, т.е. слияния его ядер. Водород на этой стадии образует огромную разреженную оболочку вокруг ядра звезды, вследствие чего звезда быстро превращается в красного гиганта и покидает главную последовательность (с. 14). Необходимо подчеркнуть, что горение водорода во всех звездах главной последовательности привело к настоящему времени к возникновению во Вселенной лишь 20% от того количества гелия, которое сформировалось в первые несколько минут непосредственно после Большого Взрыва (см. с. 11).

1.5.2. Горение гелия и углерода

Основные ядерные реакции при горении гелия таковы:

$$^4\text{He} + {}^4\text{He} \rightleftharpoons {}^8\text{Be},$$

и

$$^8\text{Be} + {}^4\text{He} \rightleftharpoons {}^{12}\text{C}^* \longrightarrow {}^{12}\text{C} + \gamma$$

Ядро ^{8}Be неустойчиво по отношению к α-распаду ($t_{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-16}$ с), так как его энергия на 0,094 МэВ выше энергии двух ядер гелия; рассчитано, что равновесное соотношение ^{8}Be и ^{4}He в ядре красного гиганта близко к 10^{-9}. Это очень маленькая величина, но ее достаточно, чтобы обеспечить слияние трех ядер, ибо вероятность непосредственного их слияния ничтожно мала. В 1954 г. Ф. Хойл, исследуя процессы нуклеосинтеза в звездах, предсказал, что ядро ^{12}C должно иметь радиоактивное возбужденное состояние с энергией на 7,70 МэВ выше, чем в основном состоянии. Через три года отвечающая этому переходу активность с энергией 7,653 МэВ была обнаружена экспериментально. Измеренная разность энергий $Q(^{12}\text{C}^* - 3\,^4\text{He})$ равна 0,373 МэВ. Все это позволяет определить энергию реакции в целом:

$$3\,^4\text{He} \longrightarrow {}^{12}\text{C} + \gamma; \qquad Q = 7{,}281 \text{ МэВ}$$

В последующих реакциях горения гелия образуются более тяжелые четные ядра:

$$^{12}C + {}^{4}He \longrightarrow {}^{16}O + \gamma; \quad Q = 7{,}148 \text{ МэВ}$$

$$^{16}O + {}^{4}He \longrightarrow {}^{20}Ne + \gamma; \quad Q = 4{,}75 \text{ МэВ}$$

$$^{20}Ne + {}^{4}He \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma; \quad Q = 9{,}31 \text{ МэВ}$$

Эти реакции приводят к выгоранию гелия, ранее образовавшегося при горении водорода, и к появлению состоящего из углерода, кислорода и неона внутреннего ядра звезды, которое, как и ранее, разогревается за счет гравитационного сжатия. При температуре $\sim 5 \cdot 10^8$ K становится возможным, наряду с другими процессами, горение углерода. Обогащенное углеродом ядро стареющего красного гиганта с плотностью около 10^4 г·см$^{-3}$, представляет собой, таким образом, как бы ядерный реактор со следующими первоначально протекающими в нем типичными реакциями:

$$^{12}C + {}^{12}C \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma; \quad Q = 13{,}85 \text{ МэВ}$$

$$^{12}C + {}^{12}C \longrightarrow {}^{23}Na + {}^{1}H; \quad Q = 2{,}23 \text{ МэВ}$$

$$^{12}C + {}^{12}C \longrightarrow {}^{20}Ne + {}^{4}He; \quad Q = 4{,}62 \text{ МэВ}$$

Расчеты показывают, что время протекания таких реакций составляет $\sim 10^5$ лет при $6 \cdot 10^8$ K и ~ 1 год при $8{,}5 \cdot 10^8$ K. Следует отметить, что ядра водорода и гелия частично регенерируются в ходе этих процессов, обеспечивая возможность протекания многочисленных реакций образования разнообразных нуклидов в рассматриваемом интервале масс.

1.5.3. α-Процесс

Дальнейшая эволюция звезды после фазы красного гиганта до некоторой степени зависит от ее массы. Если она не превышает 1,4 $M_\odot$, может снова произойти сжатие, после чего звезда вступает в колебательную стадию своей жизни, прежде чем стать белым карликом (с. 16). Когда вследствие выгорания гелия и углерода ядро звезды сжимается и разогревается выше $\sim 10^9$ K, энергия γ-излучения в недрах звезды достигает значений, достаточных для возбуждения эндотермической реакции $^{20}Ne(\gamma, \alpha)^{16}O$. Образующиеся при этом α-частицы в состоянии преодолеть кулоновский барьер других ядер неона и, вступая с ними в экзотермическую реакцию, образовать ^{24}Mg:

$$^{20}Ne + \gamma \longrightarrow {}^{16}O + {}^{4}He; \quad Q = -4{,}75 \text{ МэВ}$$

$$^{20}Ne + {}^{4}He \longrightarrow {}^{24}Mg + \gamma; \quad Q = +9{,}31 \text{ МэВ}$$

т.е.

$$2\,{}^{20}Ne \longrightarrow {}^{16}O + {}^{24}Mg + \gamma; \quad Q = +4{,}56 \text{ МэВ}$$

Некоторые из α-частиц могут также атаковать ядра ^{12}C, образуя ^{16}O, а появляющийся ^{24}Mg может вступить в реакцию $^{24}Mg\,(\alpha, \gamma)^{28}Si$. Подобным путем возникают ^{32}S, ^{36}Ar, ^{40}Ca. Таким образом, α-процесс приводит к образованию во все уменьшающихся количествах таких ядер, которые как бы составлены из α-частиц (рис. 1.1 и 1.5). Ниже приведены некоторые относящиеся к этому процессу численные данные (для сравнения в таблицу включен также нуклид ^{20}Ne, образующийся при горении гелия и углерода):

Нуклид	(^{20}Ne)	^{24}Mg	^{28}Si	^{32}S	^{36}Ar	^{40}Ca	^{44}Ca	^{48}Ti
Q, МэВ	(9,31)	10,00	6,94	6,66	7,04	5,28	9,40	9,32
Относительная распространенность (набл.)	(8,4)	0,78	1,00	0,39	0,14	0,052	0,0011	0,0019

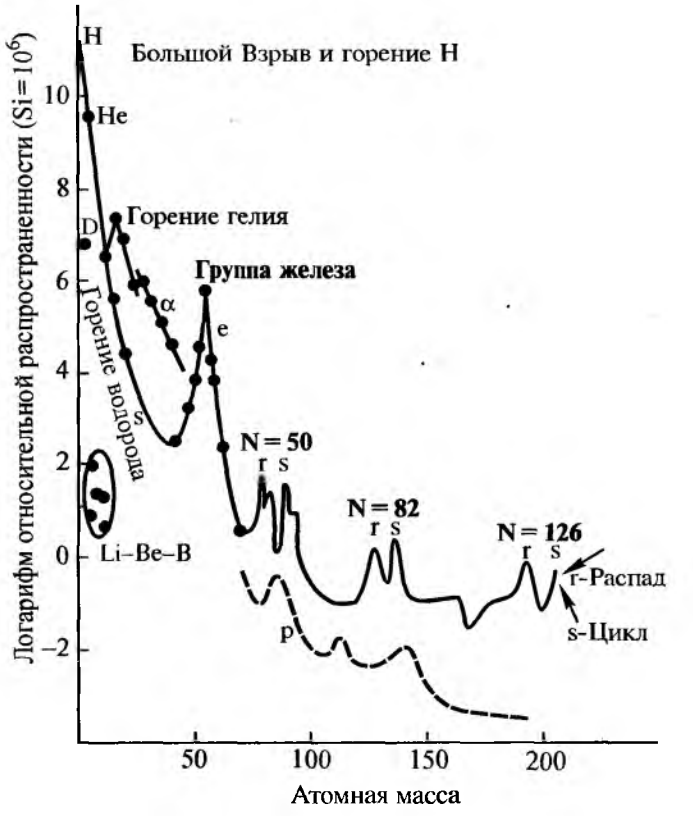


Рис. 1.5. Схематическое представление основных особенностей кривой распространенностей во Вселенной, показанной на рис. 1.1. Отмечены различные типы процессов в звездах, ответственные за синтез элементов. (По Э. Бербиджу и др. [6])

В некотором смысле α-процесс напоминает горение гелия, отличаясь от него лишь совершенно другим источником расходуемых α-частиц. Прямой α-процесс заканчивается на ^{40}Ca, так как $^{44}Ti^*$ неустойчив по отношению к захвату электрона. Поэтому далее протекают следующие реакции (для ясности указаны также атомные номера нуклидов):

$$^{40}_{20}Ca + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{44}_{22}Ti^* + \gamma$$

$$^{44}_{22}Ti^* + e^- \longrightarrow {}^{44}_{21}Sc^* + \nu_+;$$

$$t_{1/2} \approx 49 \text{ лет},$$

$$^{44}_{21}Sc^* \longrightarrow {}^{40}_{20}Ca + \beta^+ + \nu_+;$$

$$t_{1/2} = 3{,}93 \text{ ч}$$

и, наконец, $^{44}_{20}Ca + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{48}_{22}Ti^* + \gamma$

На стадии α-процесса звезда может находиться в течение 10^2–10^4 лет (рис. 1.6).

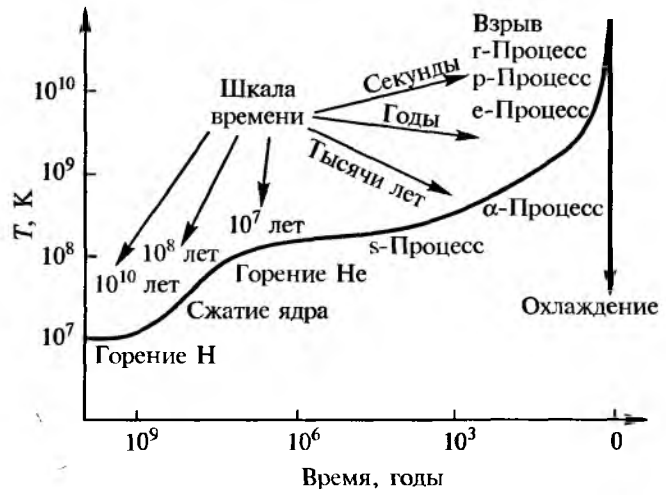


Рис. 1.6. Временные шкалы различных процессов синтеза элементов в звездах. Кривая схематически изображает температуру в центре звезды как функцию времени для звезды с массой, близкой к массе Солнца [6]

1.5.4. e-Процесс (равновесный процесс)

Эволюция более массивных звезд в верхней части главной последовательности (т.е. звезд с массами 1,4–3,5 $M_\odot$) несколько отличается от описанной в предыдущем разделе. Мы уже видели (с. 14), что такие звезды расходуют водород намного быстрее звезд с меньшей массой и поэтому проводят меньше времени в главной последовательности. Реакции горения гелия начинаются в их недрах задолго до исчерпания водорода, и на этой срединной стадии жизни их расширение невелико. Однако в конечном счете они становятся неустойчивыми и взрываются, выбрасывая в межзвездное пространство огромное количество вещества. На земле такой взрыв регистрируется как рождение сверхновой звезды, ее яркость может быть в 10 000 раз больше, чем у обычной новой. В течение нескольких секунд (или минут), предшествующих катастрофической вспышке, при температуре выше $3 \cdot 10^9$ K становятся возможными многочисленные ядерные реакции, например: (γ, α), (γ, p), (γ, n), (α, n), (p, γ), (n, γ) и др. (рис. 1.6). Разнообразные взаимопревращения ядер приводят к быстрому установлению статистического равновесия между различными ядрами, фотонами и нейтронами. Как полагают, это объясняет наблюдаемую в космосе распространенность элементов от $_{22}Ti$ до $_{29}Cu$. Поскольку $^{56}_{26}Fe$ находится в максимуме кривой энергии ядерных связей, распространенность этого элемента значительно выше распространенности элементов с менее устойчивыми ядрами.

1.5.5. s-, r-Процессы (медленный и быстрый захват нейтронов)

Медленное поглощение нейтронов с испусканием γ-квантов считают ответственным за образование большинства изотопов в интервале масс $A = 63$–209, а также большинства не возникающих при α-процессе изотопов в интервале $A = 23$–46. Эти процессы, вероятно, происходят в пульсирующих красных гигантах в течение $\sim 10^7$ лет, а синтез отдельных изотопов — обычно в течение 10^2–10^5 лет. Предложено несколько возможных источников нейтронов в звездах, но наиболее вероятные кандидаты на эту роль — экзотермические реакции $^{13}C(\alpha, n)^{16}O$ (2,20 МэВ) и $^{21}Ne(\alpha, n)^{24}Mg$ (2,58 МэВ). В обоих случаях ядра мишени ($A = 4n + 1$) образуются по реакции (p, γ) из более устойчивых ядер типа $4n$ с последующим испусканием позитрона.

Вследствие длительного протекания s-процесса имеется достаточно времени для последующего β^--распада неустойчивых нуклидов, возникающих первоначально по реакциям (n, γ). Решающим фактором, определяющим относительную распространенность элементов, которые образуются в s-процессе, является, таким образом, поперечное сечение захвата нейтронов для предшествующего нуклида. s-Процесс позволяет также объяснить локальные пики распространенности при значениях A около 90, 138 и 208 (см. рис. 1.5). Эти пики приходятся на необычно устойчивые ядра с

«магическим» числом нейтронов (50, 82 и126), для которых характерны очень низкие сечения захвата нейтронов. Из-за торможения последующих реакций, обусловленного малостью этих сечений, сами ядра с магическими числами нейтронов постепенно накапливаются. Таким образом можно объяснить относительно высокую распространенность изотопов $^{89}_{39}Y$ и $^{90}_{40}Zr$, $^{138}_{56}Ba$ и $^{140}_{58}Ce$, $^{208}_{82}Pb$ и $^{209}_{83}Bi$.

В противоположность более спокойным и медленным процессам, обсуждавшимся в предыдущем абзаце, могут возникнуть условия (например, при $\sim 10^9$ K в момент вспышки сверхновой звезды), когда много нейтронов быстро и последовательно поглощается ядром, прежде чем происходит β-распад. Характерное время для r-процесса оценивается в ~0,01–10 с, так что, например, около 200 нейтронов может добавиться к ядру железа в течение 10–100 с. Только когда достигается крайняя степень неустойчивости нейтроноизбыточных ядер по отношению к β-распаду, а сечение захвата при поглощении нейтронов уменьшается по мере приближения к магическому числу нейтронов в ядре, происходит последовательная эмиссия сразу 8–10 β^--частиц, возвращающая ядро в область стабильных изотопов. Используя эти представления, удается убедительно объяснить локальные пики распространенности при A около 80, 130 и 194, т.е. на 8–10 единиц массы ниже массы нуклидов, расположенных в максимумах s-процесса. Продуктами r-процесса могут быть также нейтроноизбыточные нуклиды некоторых более легких элементов, например ^{36}S, ^{46}Ca, ^{48}Ca и, возможно, ^{47}Ti, ^{49}Ti, ^{50}Ti. Для этих менее распространенных, но вполне устойчивых изотопов, трудно представить какие-либо иные пути образования.

Необходимо также рассмотреть проблему существования тяжелых элементов. Короткие периоды полураспада всех изотопов технеция и прометия полностью объясняют отсутствие этих элементов на Земле. Однако устойчивых изотопов не имеет ни один элемент с атомным номером больше чем у $_{83}Bi$. Наличие многих изотопов (особенно $_{84}Po$, $_{85}At$, $_{86}Rn$, $_{87}Fr$, $_{88}Ra$, $_{89}Ac$, $_{91}Pa$) объясняется вековым равновесием с радиоактивными предшественниками; их относительные концентрации определяются периодами полураспада предшествующих изотопов в радиоактивных рядах. Проблема, таким образом, сводится к необходимости объяснить присутствие в космосе тория и урана, наиболее долгоживущие изотопы которых — ^{232}Th ($t_{1/2} = 1{,}4 \cdot 10^{10}$ лет), ^{238}U ($4{,}5 \cdot 10^9$ лет) и ^{235}U ($7{,}0 \cdot 10^8$ лет). Период полураспада тория сопоставим с возрастом Вселенной ($\sim 1{,}5 \cdot 10^{10}$ лет), т.е. проблемы здесь не возникает. Если весь присутствующий на Земле уран образовался в результате r-процесса в единственном случае рождения сверхновой звезды, тогда это событие произошло $6{,}6 \cdot 10^9$ лет тому назад (т. 2, с. 574). Если, что кажется более вероятным, в этом процессе участвовало много сверхновых звезд, тогда эти события, если они были равномерно распределены во времени, должны были начаться за $\sim 10^{10}$ лет до нашего времени. В любом случае уран, по-видимому, образовался задолго до возникновения Солнечной системы, возраст которой составляет $(4{,}6–5{,}0) \cdot 10^9$ лет. Последние исследования образования и распада ^{232}Th, ^{238}U и ^{235}U позволяют оценить возраст нашей Галактики в $(1{,}2–2{,}0) \cdot 10^{10}$ лет.

1.5.6. p-Процесс (захват протона)

О возможности захвата протона тяжелыми ядрами мы уже несколько раз упоминали в предыдущих разделах. Реакция (p, γ) может быть также привлечена для объяснения существования ряда протоноизбыточных изотопов, распространенность которых ниже, чем у соседних изотопов с нормальным соотношением протонов и нейтронов или избытком последних (см. рис. 1.5). Такие изотопы могли также образоваться при выбивании нейтрона γ-квантом, т.е. по реакции (γ, n). Подобные процессы можно связать с очень короткими периодами активности сверхновых звезд. За исключением ^{113}In и ^{115}Sn, все 36 изотопов, которые, как полагают, образовались этим способом, имеют четные атомные массы; самый легкий из них — $^{74}_{34}Se$, самый тяжелый — $^{196}_{80}Hg$.

1.5.7. x-Процесс

Одна из наиболее очевидных особенностей рис. 1.1 и 1.5 — очень низкая космическая распространенность стабильных изотопов лития, бериллия и бора [10]. Парадоксально, но проблема состоит не в том, чтобы объяснить, почему их распространенности так низки, а в том, чтобы объяснить, почему эти элементы вообще существуют, так как их изотопы обойдены описанной выше нормальной цепью термоядерных реакций. Кроме того, дейтерий и ^3He, хотя и образуются в процессе горения водорода, должны в этом же процессе полностью

расходоваться. Поэтому их существование во Вселенной, пусть и в относительно малых количествах, кажется очень удивительным. Более того, даже если бы все эти изотопы каким-то способом и образовались в звездах, они не могли бы выдержать температуру в их недрах: их энергии связи таковы, что дейтерий разрушился бы при температуре выше $0{,}5 \cdot 10^6$ K, Li — выше $2 \cdot 10^6$ K, Be — выше $3{,}5 \cdot 10^6$ K, B — выше $5 \cdot 10^6$ K. Дейтерий и ^{3}He отсутствуют в спектрах почти всех звезд; в настоящее время полагают, что они образовались в процессе нуклеосинтеза, протекавшем в последние несколько секунд первоначального Большого Взрыва, а образование звезд — это основной фактор их разрушения.

Наиболее вероятно, что пять стабильных изотопов — ^{6}Li, ^{7}Li, ^{9}Be, ^{10}B, ^{11}B — образовались, главным образом, в реакциях скалывания (фрагментации), обусловленных бомбардировкой ядер галактическими космическими лучами (x-процесс). Космические лучи — это поток разнообразных атомных частиц, движущихся в галактике с релятивистскими скоростями. В космических лучах обнаружены ядра от водорода до урана, хотя преобладают ^{1}H и ^{4}He (^{1}H: 500; ^{4}He: 40; все частицы с атомными номерами от 3 до 9: 5; все частицы с $Z \geq 10$: ~1). В составе космических лучей имеется, однако, поразительная особенность: ядер Li, Be и B, слабо представленных в звездном веществе, в них намного больше, чем Sc, Ti, V и Cr, непосредственно предшествующих пику распространенности вблизи железа. Самое простое объяснение этого факта состоит в том, что более тяжелые частицы космических лучей, пересекая галактические пространства, время от времени сталкиваются с атомами межзвездного газа (это преимущественно ^{1}H и ^{4}He), откалывающими от них небольшие фрагменты. Скалывание, как называют этот процесс, порождает более легкие ядра из более тяжелых. Возможны также столкновения движущихся с высокой скоростью частиц ^{4}He с межзвездными атомами элементов группы железа и другими тяжелыми ядрами, в результате которых образуются Li, Be и B (и, возможно, даже ^{2}H и ^{3}He), с одной стороны, и элементы в интервале от Sc до Cr, с другой. Как мы уже видели, легкие переходные элементы образуются также в различных процессах, протекающих внутри звезд, но присутствие в природе элементов с массами от 6 до 12 свидетельствует о процессах, протекающих в разреженной межзвездной среде в условиях низких температур. Изотопы бора, помимо процессов скалывания, могут образоваться при реакциях (p,α) внутри звезд, протекающих в ударных волнах при рождении сверхновых звезд:

$$^{13}\mathrm{C(p,\alpha)}^{10}\mathrm{B} \text{ и } ^{14}\mathrm{N(p,\alpha)}^{11}\mathrm{C} \xrightarrow{\beta^+} {}^{11}\mathrm{B}$$

Недавно была поставлена на обсуждение еще одна интригующая возможность [11]. Если в первые минуты после Большого Взрыва Вселенная не была полностью изотропна и однородна по плотности, то участки с более высокой плотностью характеризовались бы более высокой концентрацией протонов, а участки с меньшей плотностью — большей концентрацией нейтронов. Это вызвано тем, что диффузия протонов из участков с большей плотностью в области с меньшей плотностью затруднена присутствием противоположно заряженных электронов, тогда как электрически нейтральные нейтроны могут диффундировать беспрепятственно. В областях с низкой плотностью и повышенным содержанием нейтронов могли образоваться некоторые нейтроноизбыточные нуклиды. Например, при однородном Большом Взрыве бóльшая часть образовавшегося ^{7}Li быстро разрушается в результате протонной бомбардировки по реакции $^7\mathrm{Li} + \mathrm{p} \rightarrow 2\,^4\mathrm{He}$, но в обогащенном нейтронами участке мог возникнуть радиоактивный изотоп ^{8}Li*:

$$^7\mathrm{Li} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^8\mathrm{Li}^* \ (t_{1/2}\,0{,}84\ \mathrm{c}) \longrightarrow \beta^- + 2\,^4\mathrm{He}$$

Если ^{8}Li*, прежде чем распасться, столкнется с одним из наиболее часто встречающихся здесь ядер ^{4}He, может образоваться ^{11}B ($^8\mathrm{Li}^* + {}^4\mathrm{He} \rightarrow {}^{11}\mathrm{B} + \mathrm{n}$), который в этих условиях более устойчив, чем в областях с повышенным содержанием протонов, где выше вероятность реакции $^{11}\mathrm{B} + \mathrm{p} \rightarrow 3\,^4\mathrm{He}$. Другие нейтроноизбыточные нуклиды также могут образоваться и «выжить» в описанных условиях в бóльших количествах, чем это возможно при высокой концентрации протонов. Например:

$$^7\mathrm{Li} + {}^3\mathrm{H} \longrightarrow {}^9\mathrm{Be} + \mathrm{n}$$

$$^9\mathrm{Be} + {}^3\mathrm{H} \longrightarrow {}^{11}\mathrm{B} + \mathrm{n}$$

Таким образом, оценки относительной распространенности различных изотопов легких элементов Li, Be и B в некоторой степени зависят от принятой модели Большого Взрыва. Экспериментальные значения их распространенности, возможно, позволят со временем сделать более определенные заключения об относительной важности этих процессов по сравнению с реакциями скалывания в x-процессе.

Подводя итог, можно сказать, что разнообразные процессы нуклеосинтеза в настоящее время позволяют объяснить существование в природе 270 известных стабильных изотопов элементов вплоть до $^{209}_{83}Bi$ и понять, во всяком случае в общих чертах, чем обусловлены их относительные концентрации во Вселенной. Огромное число гипотетически возможных межъядерных превращений и реакций делает детальный расчет необычайно трудным. Изменения энергии легко рассчитываются по известным значениям относительных атомных масс различных нуклидов. В то же время поперечные сечения многих реакций, определяющие их вероятности, неизвестны, что препятствует точным расчетам скоростей реакций и равновесных концентраций в тех экстремальных условиях, которые существуют даже внутри стабильных звезд. Еще труднее точно определить условия, возникающие при взрывах сверхновых, и протекающие при этом реакции. Однако несомненно, что в течение последних десятилетий достигнут существенный прогресс в интерпретации ошеломляющего разнообразия распространенностей изотопов, которые составляют химические элементы, используемые химиками. Приблизительное постоянство изотопного состава химических элементов — это удачный для нас результат тех квазистационарных условий, которые установились во Вселенной за время, необходимое для формирования Солнечной системы. Не стоит поддаваться искушению порассуждать о том, могла ли бы химия стать количественной наукой, если бы элементы имели изменяющийся в широких пределах изотопный состав, поскольку тогда гравиметрический анализ был бы невозможен и вряд ли в химии могли бы произойти великие открытия XIX века. В то же время нас не должно теперь удивлять то, что атомные массы элементов не обязательно всегда являются «природными постоянными». Напротив, следует ожидать вариаций атомных масс (особенно для легких элементов), которые могут оказывать заметное влияние на результаты физико-химических измерений и количественного анализа.

1.6. Атомные массы [12]

Концепция «атомных весов», или «средних относительных атомных масс», имела фундаментальное значение для развития химии. Дальтон полагал, что все атомы данного элемента имеют один и тот же всегда неизменный вес, но после открытия изотопов в начале XX в. это свойство неизменности веса, а точнее массы, было перенесено на атомы изотопов. Сегодня возможность переменного изотопного состава элемента (природного или созданного искусственно) ограничивает возможность точного определения атомной массы для большинства элементов, и теперь принято определять атомную массу элемента как «отношение средней массы атома элемента к одной двенадцатой массы атома ^{12}C». Важно подчеркнуть, что атомные массы (точнее — средние относительные атомные массы) элементов представляют собой безразмерные числа (отношения) и, следовательно, не выражаются в обычных единицах измерения массы или веса.

Первые таблицы атомных весов были составлены Дальтоном в 1803–1805 гг. После этого атомные веса вследствие их основополагающего значения для химии постоянно пересматривались и уточнялись. К 1808 г. Дальтон включил в свой список 20 элементов, в последующие десятилетия этот список был существенно расширен Берцелиусом, им были также уточнены атомные веса многих элементов. Таблица 1.3 иллюстрирует непрерывное и порой драматическое (Ce) уточнение атомных весов (масс) на протяжении более чем 100 лет. В 1874 г. не было ни одного элемента, точность определения атомного веса которого превышала бы 0,5%, но к 1903 г. уже для 33 элементов эта величина составляла 0,1%, а для двух элементов (серебро и иод) — даже 0,01%. В настоящее время бóльшая часть атомных масс известна с точностью 0,01%, а для 26 элементов точность превышает 10^{-4}%. Повышение точности первоначально было связано с усовершенствованием химических методов, особенно в период между 1900 и 1935 гг., когда широкое использование изделий из плавленого кварца и электрических печей снизило возможность внесения загрязнений в анализируемую пробу. Дальнейшее повышение точности было достигнуто благодаря использованию масс-спектрометрии. В таблице 1935 г. масс-спектрометрические данные выполняли лишь подтверждающую роль, но уже в 1938 г. им отдавали предпочтение перед химическим определением в случае водорода и осмия, и перед определением по плотности газа в случае гелия. В 1959 г. атомные массы более чем 50 элементов еще основывались на результатах классических химических методов, но к 1973 г. это число уменьшилось до 9 (Ti, Ge, Se, Mo, Sn, Sb, Te, Hg, Tl) или до 10, если кулоно-

метрическое определение атомной массы цинка рассматривать как химическое. Еще для 8 элементов значения атомных масс были основаны на разумном сочетании химических и масс-спектрометрических данных, но для всех остальных элементов использовались уже исключительно данные масс-спектрометрии.

Для отыскания правильных значений атомных масс недостаточно точных измерений относительных атомных масс, так как должна быть определена также относительная распространенность различных изотопов данного элемента. То, что это может быть определяющим фактором, хорошо видно из табл. 1.3: значение атомной массы празеодима, имеющего только один стабильный встречающийся в природе изотоп, содержит на две значащих цифры больше по сравнению с соседним элементом церием, который имеет четыре естественных изотопа. За 12 лет, прошедших со времени первого издания этой книги, были уточнены значения атомных масс не менее чем 55 элементов (и иногда весьма существенно, например, для Ni с 58,69(1) до 58,6934(2)).

1.6.1. Неопределенность атомных масс

Численные значения атомных масс элементов в настоящее время каждые два года пересматриваются Комиссией по атомным массам и распространенности изотопов Международного Союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). Таблица с последними рекомендациями этой Комиссии [13] приведена в начале 1-го тома. Она ясно показывает, что все еще имеются значительные различия в степени надежности значений атомных масс. Наиболее точным является значение для фтора, которое известно с погрешностью менее $3 \cdot 10^{-6}$%, наименее точным — для бора (0,07%). За исключением бора все остальные значения известны с погрешностью менее 0,05%, для большинства элементов погрешность не превышает 0,01%. Для некоторых элементов, как и для бора, довольно большая погрешность возникает не из-за экспериментальных ошибок, так как масс-спектрометрические измерения характеризуются очень высокой точностью, а из-за естественных вариаций в

Таблица 1.3. Эволюция принятых значений атомных масс некоторых элементов[а] (выбор элементов обоснован в тексте)

Элемент	1873–5	1903	1925	1959	1961	1997	
H	1	1,008	1,008	1,0080	1,00797	1,00794(7)	gmr
C	12	12,00	12,000	12,01115	12,01115	12,0107(8)	g r
O	16	16,00	16,000	**16**	15,9994	15,9994(3)	g r
P	31	31,0	31,027	30,975	30,9738	30,973761(2)	
Ti	50	48,1	48,1	47,90	47,90	47,867(1)	
Zn	65	65,4	65,38	65,38	65,37	65,39(2)	
Se	79	79,2	79,2	78,96	78,96	78,96(3)	
Ag	108	107,93	107,880	107,880	107,870	107,8682(2)	g
I	127	126,85	126,932	126,91	126,9044	126,90447(3)	
Ce	92	140,0	140,25	140,13	140,12	140,116(1)	g
Pr	–	140,5	140,92	140,92	140,907	140,90765(2)	
Re	–	–	188,7[б]	186,22	186,22	186,207(1)	
Hg	200	200,0	200,61	200,61	200,59	200,59(2)	

[а] Обозначения g, m и r в последней колонке имеют тот же смысл, что и в полной таблице атомных масс, помещенной на форзаце. Числа в скобках соответствуют неопределенностям в последней значащей цифре приведенного значения.
[б] Значение атомной массы рения было впервые включено в официальный список в 1929 г.

Обратите внимание на следующие даты (в скобках — число элементов в списке):

1874 Основание Американского химического общества (64).
1903 Первая международная таблица атомных весов (78).
1925 Полный пересмотр таблицы (83).
1959 Последняя таблица, основанная на условии: атомная масса кислорода равна 16 (83).
1961 Полная переоценка данных и переход к условию: атомная масса ^{12}C равна 12 (83).
1997 Последние данные ИЮПАК (84 + 28).

относительной распространенности изотопов. Так, для бора с его двумя изотопами ^{10}B и ^{11}B вклад этого фактора составляет по меньшей мере ±0,003 при принятом значении атомной массы 10,811. Напротив, для селена и осмия естественная вариация в распространенности изотопов не наблюдается, но отсутствуют калибровочные масс-спектрометрические данные, и наличие соответственно 6 и 7 стабильных изотопов затрудняет достижение высокой точности. Эти элементы, таким образом, являются первыми кандидатами на уточнение атомных масс.

Наиболее точно атомные массы известны для элементов с одним стабильным изотопом, когда возможность вариации изотопного состава исключена, а относительная атомная масса изотопа может быть определена с погрешностью менее чем 10^{-4}%. Таких элементов двадцать: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi. (Все эти элементы, за исключением бериллия, имеют четные атомные номера — почему?)

Для элементов с одним преобладающим изотопом также в принципе возможно очень точное определение атомной массы, так как в этом случае вариации в изотопном составе или ошибки в его определении оказывают лишь малое влияние на результат ее масс-спектрометрического определения. Распространенность одного изотопа превышает 99% у девяти элементов (H, He, N, O, Ar, V, La, Ta, U), близок к этой группе углерод с 1,11% изотопа ^{13}C.

Установленные вариации изотопного состава в обычных образцах земного происхождения препятствуют более точному определению атомных масс 13 элементов, отмеченных символом r в таблице атомных масс. Для каждого из этих элементов (H, He, Li, B, C, N, O, Si, S, Ar, Cu, Sr, Pb) при определении его атомной массы в данном образце достижима более высокая точность, чем точность, приписываемая рекомендованному значению атомной массы, так как последняя должна соответствовать любому земному образцу, т.е. охватывать все известные вариации их изотопного состава. Например, для водорода достижимая в настоящее время погрешность масс-спектрометрического определения атомной массы близка к ±1 в шестой значащей цифре, но рекомендуемое значение 1,00794(±7) учитывает регистрируемые на Земле естественные вариации в содержании дейтерия. Наиболее вероятное значение для используемых в лабораториях химикатов (например, H_2O) равно 1,00797, но нужно принять во внимание, что используемый в лабораториях газообразный водород часто ненамеренно обедняется дейтерием в процессе его электролитического получения, и для таких образцов атомная масса близка к 1,00790. Напротив, сознательно предпринимаемое фракционирование с целью получения тяжелой воды (тысячи тонн ежегодно) или дейтерированных препаратов означает повышение атомной массы водорода вплоть до 2,014, и при работе с обогащенными дейтерием материалами нужна большая осторожность, чтобы предотвратить загрязнение им «нормальных» образцов.

О естественном непостоянстве атомной массы каждого из 13 элементов, отмеченных символом r, можно рассказать много интересного, и конечно, изучение вариаций изотопного состава оказывает ныне существенную помощь в расшифровке геохимической истории различных рудных тел. Например, атомная масса серы в месторождениях самородной серы Техаса и в сульфатных рудах заметно различается. В целом это различие для земных образцов достигает ±0,01. Поэтому рекомендованное значение атомной массы серы составляет 32,066(6), хотя точность определения атомной массы в индивидуальных образцах достигает ±0,00015. Вариации изотопного состава, как уже отмечалось, еще более выражены в случае бора, и фактическая атомная масса этого элемента колеблется между 10,809 и 10,812 в зависимости от того, находится ли его минеральный источник в Турции или в США.

Еще более обескураживающими являются те существенные изменения атомной массы, которые могут возникнуть в готовых (продажных) материалах вследствие непреднамеренных или незамеченных изменений изотопного состава (символ m в таблице атомных масс). В настоящее время такая ситуация уже сложилась для восьми элементов (H, Li, B, Ne, Cl, Kr, Xe, U), но вскоре к этому списку могут присоединиться и другие элементы, в первую очередь C, N и O. Отдельные изотопы Li, B и U или обогащенные ими препараты широко используются в технологии ядерных реакторов и при производстве вооружений, и ненужные отходы, обедненные целевым изотопом, иногда выбрасываются на рынок и продаются как «нормальный» материал. Так, ничего не подозревающий покупатель может приобрести соли лития, обедненные по изотопу ^{6}Li. Природное содержание этого изотопа 7,5%, но основные коммерческие поставщики поставляют на рынок литий, содер-

жащий всего 3,75% ^{6}Li, что изменяет атомную массу на 0,53%. По этой причине практически все доступные в настоящее время в США соединения лития в рассматриваемом отношении подозрительны, и получаемые при их использовании количественные данные потенциально ненадежны. Практика извлечения из отработанного ядерного топлива и поставки на рынок редких инертных газов, входящих в состав продуктов деления, также приводит к распространению образцов с аномальным соотношением изотопов. Эффект, оказываемый этими нарушениями изотопного состава, особенно на физико-химические расчеты, может быть весьма серьезным, и, даже если пока не занимать позицию алармиста, для элементов, отмеченных символом m в таблице атомных масс, следует постоянно иметь в виду возможность появления последствий подобных нарушений.

В следующем разделе обсуждается похожая проблема, возникающая в связи с радиоактивными элементами.

1.6.2. Проблема радиоактивных элементов

На элементы, содержащие радиоактивные нуклиды в числе своих природных изотопов, обязательно оказывает влияние изменение во времени их относительных концентраций, поэтому для таких элементов характерно постепенное изменение атомной массы. Является ли это изменение химически значимым, зависит от периода полураспада и относительной распространенности различных изотопов. Аналогичным образом, на фактическую концентрацию стабильных изотопов некоторых элементов (например, Ar, Ca и Pb) влияют их радиоактивные предшественники (т.е. ^{40}K, ^{238}U и др.), распад которых сопровождается образованием потенциально разных количеств стабильных изотопов рассматриваемых элементов. Наконец, некоторые элементы (такие как технеций, прометий и трансурановые элементы) синтезируются при ядерных реакциях, продуктом которых является только один изотоп. «Атомная масса» элемента поэтому зависит от того, какой именно изотоп был синтезирован, и сама концепция «нормальной» атомной массы здесь теряет смысл. Например, при получении технеция на циклотроне образуется ^{97}Tc ($t_{1/2} = 2{,}6 \cdot 10^{6}$ лет) с атомной массой 96,9064, тогда как из продуктов деления выделяют ^{99}Tc ($t_{1/2} = 2{,}11 \cdot 10^{5}$ лет) с атомной массой 98,9063, а наиболее долгоживущий изотоп этого элемента — ^{98}Tc ($t_{1/2} = 4{,}2 \cdot 10^{6}$ лет) с атомной массой 97,9072.

По меньшей мере 19 элементов, обычно не считающихся радиоактивными, фактически имеют естественно встречающиеся нестабильные изотопы. Следовые количества природных трития ^{3}H ($t_{1/2} = 12{,}33$ г) и ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ лет) не оказывают влияния на атомные массы этих элементов, хотя, разумеется, их наличие важно при обсуждении многих других проблем. Радиоактивность ^{40}K ($t_{1/2} = 1{,}28 \cdot 10^{9}$ лет) оказывает влияние на атомные массы дочерних элементов аргона (*K*-захват) и кальция (β^--распад), но не влияет существенно на атомную массу самого калия из-за низкого содержания этого изотопа (0,0117%). Периоды полураспада радиоактивных изотопов всех остальных 16 «стабильных» элементов больше 10^{10} лет, поэтому радиоактивность слабо влияет на атомные массы этих элементов даже в тех случаях, когда радиоактивны их наиболее распространенные изотопы, например ^{115}In ($t_{1/2} = 4{,}41 \cdot 10^{14}$ лет, распространенность 95,7%) или ^{187}Re ($t_{1/2} = 4{,}35 \cdot 10^{10}$ лет, распространенность 62,6%). Отметим все же, что в течение геологического времени в содержащих рений рудах в результате β^--распада ^{187}Re накапливается ^{187}Os, что приводит к образованию осмия с аномальной атомной массой, которая ближе к 187, чем к табличному значению 190,23(3). Впервые подобные изотопные нарушения были обнаружены у свинца. Более того, само открытие изотопов и правильное истолкование смысла этого понятия были существенно ускорены неопровержимым выводом Т. Ричардса на рубеже XIX и XX веков о том, что образцы свинца различного геологического происхождения, будучи химически идентичными, могут отличаться друг от друга по атомному весу. Теперь мы знаем, что возможные вариации атомной массы свинца охватывают почти весь интервал значений от 204 до 208. Элементы, для которых известны геологические образцы с аномальным изотопным составом, отмечены в таблице атомных масс символом g. Помимо уже обсуждавшихся Ar, Ca, Os и Pb такому непостоянству изотопного состава подвержены еще по меньшей мере 38 элементов, в частности Sr (вследствие β^--распада ^{87}Rb), Ra, Th и U. Еще один поразительный пример одновременного изменения атомной массы почти всех элементов центральной трети периодической системы стал известен недавно благодаря открытию доисторического природного ядерного реактора Окло в Африке (см. т. 2, с. 574). К счастью, рудник в

Окло используется только как источник урана и поэтому не оказывает влияния на изотопный состав рыночных образцов других вовлеченных в эту природную аномалию элементов.

В заключение следует сказать, что в результате действия факторов, рассмотренных в этом и предыдущем разделах, атомные массы только 20 мононуклидных элементов могут рассматриваться как «природные постоянные». Для всех остальных элементов потенциально возможно непостоянство атомных масс, а в некоторых случаях изменение атомной массы реально достигает такой степени, что может влиять на надежность результатов даже самых обычных измерений.

Литература

1 J. Silk, *The Big Bang: The Creation and Evolution of the Universe,* 2 edn., W.H. Freeman, New York, 1989, 485 pp. J.D. Barrow, J. Silk, *The Left Hand of Creation: The Origin and Evolution of the Expanding Universe*, Heinemann, London, 1984, 256 pp. E.W. Kolb, M.S. Turner, *The Early Universe*, Addison-Wesley, Redwood City, CA, 1990, 547 pp.

2 R.W. Wilson, The cosmic microwave background radiation, pp. 113–133 in *Les Prix Nobel 1978*, Almqvist & Wiksell International, Stockholm, 1979. A.A. Penzias, The origin of the elements, pp. 93–106 in *Les Prix Nobel 1978* (см. также *Science,* **105**, 549–554 (1979)).

3 И.С. Шкловский, Звезды: их рождение, жизнь и смерть. М., 1975. M. Harwit, *Astrophysical Concepts* (2nd edn) Springer Verlag, New York, 1988, 626 pp.

4 D.H. Clark, F.R. Stephenson, *The Historical Supernovae*, Pergamon Press, Oxford, 1977, 233 pp. L.A. Marshall, *The Supernova Story*, Plenum Press, New York, 1989, 276 pp. P. Murdin, *End in Fire: The Supernova in the Large Magellanic Cloud*, Cambridge University Press, 1990, 253 pp.

5 D.N. Schramm, R. Wagoner, Element production in the early universe, *A. Rev. Nucl. Sci.,* **27**, 37–74 (1977).

6 E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W.A. Fowler, F. Hoyle, Synthesis of the elements in stars, *Rev. Mod. Phys.,* **29**, 547–650 (1957). На этот основополагающий обзор опираются все последующие работы.

7 L.H. Aller. *The Abundance of the Elements*, Interscience, New York, 1961, 283 pp.

7a L.H. Ahrens (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1979, 920 pp.

8 R.G. Taylor, *The Origin of Chemical Elements*, Wykeham Publications, London, 1972, 169 pp.

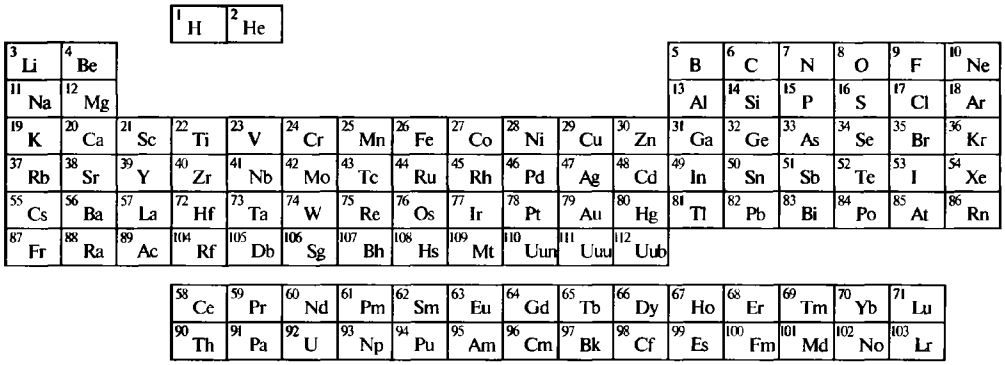
9 W.A. Fowler, The quest for the origin of the elements (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.,* **23**, 645–671 (1984).

10 H. Reeves, Origin of the light elements, *A. Rev. Astron. Astrophys.,* **12**, 437–469 (1974).

11 K. Crosswell, *New Scientist*, 9 Nov. 1991, 42–48.

12 N.N. Greenwood, Atomic weights, Ch. 8 in Part I, Vol 1, Section C, of Kolthoff and Elwing's *Treatise on Analytical Chemistry*, pp. 453–478, Interscience, New York, 1978. Этот наиболее полный обзор истории и техники определения атомных весов содержит также полный библиографический список докладов Комиссии по атомным весам.

13 IUPAC Inorganic Chemistry Division, Atomic Weights of the Elements 1995, *Pure Appl. Chem.,* **68**, 2339–2359 (1996).



2 Химическая периодичность и периодическая система

2.1. Введение

Концепции химической периодичности принадлежит центральное место при изучении неорганической химии. Ни одно другое обобщение не может соперничать с периодической системой элементов по способности систематизировать и рационально объяснять известные и предсказывать новые химические факты, а также предлагать перспективные направления дальнейших исследований. В настоящее время химическая периодичность и периодическая система нашли естественную интерпретацию на основе современных представлений об электронном строении атома, но они играли решающую роль и на рубеже XIX и XX вв. при объяснении таинственных явлений радиоактивности и квантовых эффектов, которые в конечном счете привели к созданию Бором теории атома водорода. В связи со столь большим значением идеи периодичности, по-видимому, неудивительно, что на эту тему после знаменитых работ Менделеева (1869 г.) написано бесчисленное количество статей и книг и предложено около 700 форм периодической таблицы, которые можно подразделить на 146 различных типов и подтипов [1–3]. Краткий обзор истории развития представлений о периодичности приведен в дополнении 2.1.

Не имеет смысла говорить о какой-то единственной *самой лучшей* форме периодической таблицы, так как выбор формы таблицы зависит от ее назначения. Некоторые формы особо подчеркивают химические соотношения и валентность, другие — электронную конфигурацию атомов элементов или зависимость длины периодов от уровней и подуровней атомной структуры. Для наших целей наиболее удобна так называемая длиннопериодная форма таблицы с отдельными строками для лантанидов и актинидов (см. форзац). В течение последнего десятилетия проходили оживленные дебаты о том, как лучше нумеровать группы таблицы, мы в этой книге приняли схему нумерации групп цифрами от 1 до 18, рекомендованную ИЮПАК [3].

В следующих разделах этой главы рассматриваются:

а) интерпретация периодического закона с точки зрения электронного строения атомов;
б) использование периодической системы и построенных на ее основе графических зависимостей для систематизации изменений в физических и химических свойствах и обнаружения возможных ошибок, аномалий и противоречий;
в) использование периодической системы для предсказания новых элементов и соединений и выбора новых направлений исследований.

2.2. Электронное строение атомов [4]

Вездесущий электрон был открыт Дж.Дж. Томсоном в 1897 г., т.е. более чем через 25 лет после работ Д.И. Менделеева и Лотара Мейера о химической периодичности, однако прошло еще 20 лет, прежде чем Г. Льюис и затем И. Ленгмюр соединили электрон с понятиями валентности и химической связи. Дальнейшее уточнение происходило на основе волновой механики и теории молекулярных орбиталей, а отношения «симбиоза» между экспериментом и теорией продолжаются и поныне. Следует, однако, всегда помнить, что неправильно «выводить» известные химические явления из теоретических моделей. Действительная

роль принятых в данное время моделей состоит в том, чтобы интерпретировать факты и предлагать новые эксперименты, и, если того потребуют новые результаты, они должны быть модифицированы, отброшены или заменены другими. Теории никогда не могут быть доказаны экспериментом — только опровергнуты, лучшее, что можно сказать о теории, — это то, что она согласуется с большим массивом данных, логически правильно их интерпретирует и служит плодотворным источником предсказания новых фактов и постановки новых экспериментов.

Современные взгляды на электронное строение атомов основаны на множестве экспериментальных результатов и теоретических моделях, которые с достаточной полнотой обсуждаются во многих элементарных учебниках. Коротко говоря, атом состоит из центрального массивного положительно заряженного ядра, окруженного более разреженной оболочкой из несущих отрицательный заряд электронов. Ядро состоит из нейтронов (^1_0n) и протонов (^1_1p, т.е. $^1_1H^+$) — частиц приблизительно одинаковой массы, прочно соединенных друг с другом силовым полем мезонов. Число протонов в ядре (Z) называется атомным номером, оно вместе с числом нейтронов (N) определяет атомную массу нуклида ($A = N + Z$). Все атомы данного элемента содержат одно и то же число протонов (Z), это число определяет положение элемента (т.е. его порядковый номер) в периодической таблице (Г. Мозли, 1913). Всем изотопам данного элемента присуще одно и то же значение Z, но они различаются числом нейтронов в их ядрах. Заряд электрона (e^-) равен по величине, но противоположен по знаку заряду протона, их массы соотносятся как 1 : 1836,1527.

Состояние электронов в атоме описывается четырьмя квантовыми числами, которые определяют их пространственное распределение, энергию и другие свойства (см. приложение 1, т. 2, с. 602).

Дополнение 2.1. Периодическая система Менделеева

Предшественники и продолжатели

1772	Л. Гитон де Морво составил первую таблицу «химически простых» веществ. А. Лавуазье использовал ее в своей книге «Начальный учебник химии», опубликованной в 1789 г.
1817–1829	И. Дёберейнер открыл несколько триад элементов и их соединений, в которых эквивалентный вес центрального элемента триады являлся средним из эквивалентных весов двух других элементов (например, CaO, SrO, BaO или NiO, CuO, ZnO).
1843	Л. Гмелин включил V-образное построение из 16 триад в 4-е издание своего «Справочника по химии».
1857	Ж. Дюма опубликовал таблицу 32 элементов из 8 колонок, показывающую взаимоотношения элементов.
1862	А. де Шанкуртуа впервые расположил элементы в порядке возрастания атомных весов; в публикации 1863 г. он придал этому ряду форму пространственной спирали, расположив сходные элементы друг под другом.
1864	Л. Мейер опубликовал таблицу валентностей для 49 элементов.
1864	У. Одлинг составил почти правильную таблицу, в 17 вертикальных колонках которой были размещены 57 элементов.
1865	Дж. Ньюлендс после двух лет работы над различными вариантами классификации элементов предложил закон октав; он также правильно предсказал атомный вес еще не открытого элемента германия
1868–1869	Л. Мейер построил кривую атомных объемов и составил периодическую таблицу (таблица опубликована лишь в 1895 г.).
1869	Д.И. Менделеев сформулировал свой периодический закон: «свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов» и опубликовал несколько вариантов периодической таблицы, один из них содержал 63 элемента.
1871	Д.И. Менделеев усовершенствовал свою таблицу и предсказал открытие 10 элементов (ныне они известны как Sc, Ga, Ge, Tc, Re, Po, Fr, Ra, Ac и Pa). С поразительным предвидением он полностью описал свойства четырех из них (Sc, Ga, Ge, Po). Заметим, однако, что в то время было невозможно предсказать существование благородных газов или число лантанидов.
1894–1898	Лорд Рэлей, У. Рамзай и М. Траверс открыли и затем выделили благородные газы (He), Ne, Ar, Kr, Xe.
1913	Н. Бор объяснил форму периодической таблицы на основе своей теории строения атома и показал, что возможно существование лишь 14 лантанидов.
1913	Г. Мозли обнаружил закономерности в характеристических рентгеновских спектрах элементов, установил смысл атомного (порядкового) номера элемента Z и подтвердил правильность расположения элементов в периодической таблице.
1940	Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон синтезировали первый трансурановый элемент $_{93}$Np. Другие трансурановые элементы были синтезированы Г. Сиборгом с сотрудниками в течение следующих 15 лет.
1944	Г. Сиборг выдвинул актинидную гипотезу и предсказал существование в этой группе 14 элементов (вплоть до $Z = 103$).

Главное квантовое число n определяет энергетический уровень (или «оболочку»), к которому принадлежит электрон. Электроны с $n = 1, 2, 3, 4,...$ иногда обозначаются как K-, L-, M-, N-,... электроны. Орбитальное квантовое число l определяет форму пространственного распределения заряда электрона и одновременно его орбитальный угловой момент. Число возможных значений l для данного электрона зависит от главного квантового числа n; число l может принимать n целочисленных значений в интервале от 0 до $n-1$. Электроны с $l = 0, 1, 2, 3,...$ обозначают как s-, p-, d-, f-,... электроны. Энергия электрона определяется, прежде всего, квантовым числом n, но для атомов и ионов, содержащих более одного электрона, она зависит также от числа l. Было найдено, что последовательность возрастания уровней энергии электрона определяется возрастанием суммы $n + l$; если два электрона характеризуются одним и тем же значением $n + l$, то более прочно связанным оказывается электрон с меньшим значением n.

Третье квантовое число m называется магнитным квантовым числом, так как только при наложении магнитного поля становится возможным определить внутри атома то направление, по отношению к которому может быть ориентирована орбиталь. Магнитное квантовое число может принимать $2l + 1$ целочисленных значений (т.е. 0, ± 1, ..., $\pm l$). Так, s-электрон на сферически симметричной орбитали обладает нулевым орбитальным угловым моментом и может иметь только одну ориентацию, но p-электрон может иметь три ориентации (которые часто принимают совпадающими с направлениями осей (x, y, z) декартовых координат). Аналогичным образом, имеется пять возможных ориентаций для d-орбиталей и семь — для f-орбиталей.

Четвертое квантовое число m_s по историческим причинам называют числом спинового углового момента. В релятивистской (четырехмерной) квантовой механике это квантовое число связано со свойствами симметрии волновой функции и может принимать одно из двух значений, обозначаемых как $+1/2$ и $-1/2$ или просто как α и β. Все электроны в атоме могут быть описаны посредством этих четырех квантовых чисел, и, как впервые было сформулировано В. Паули в его *принципе запрета* (1926 г.), каждый электрон в атоме должен иметь свой собственный набор четырех квантовых чисел.

Теперь мы можем убедиться в том, что существует прямое и простое соответствие между приведенным описанием электронной структуры атомов и формой периодической таблицы. Атом водорода — первого элемента таблицы — с одним протоном и одним электроном имеет в основном состоянии (т.е. в состоянии с наименьшей энергией) электронную конфигурацию $1s^1$ с равным нулю орбитальным угловым моментом. Атом гелия с $Z = 2$ имеет конфигурацию $1s^2$, и гелием завершается первый период, так как при $n = 1$ не существует никаких других комбинаций квантовых чисел кроме $l = m = 0$, $m_s = \pm 1/2$. Второй период начинается с лития ($Z = 3$), и его наименее прочно связанный электрон имеет конфигурацию $2s^1$. Эта ситуация повторяется в каждом из остальных периодов таблицы, при этом номер периода совпадает с главным квантовым числом наименее прочно связанного электрона в атоме открывающего период элемента. Видно также, что имеется прямое соответствие между различными блоками элементов в периодической таблице и электронной конфигурацией атомов: s-блок в ширину состоит из двух элементов, p-блок — из шести, d-блок — из десяти, f-блок — из 14, т.е. $2(2l + 1)$, множитель 2 появляется вследствие учета спина.

Поскольку химические (и физические) свойства элементов определяются электронной конфигурацией его атомов и в первую очередь конфигурацией его наименее прочно связанных электронов, химическая периодичность и форма периодической таблицы находят свое естественное объяснение с точки зрения электронного строения атомов.

2.3. Периодическое изменение свойств элементов [5, 6]

На сходство и общие закономерности в изменении *химических* свойств элементов начали обращать постепенно возрастающее внимание с конца XVIII в., тогда как периодические изменения их *физических* свойств оставались незамеченными приблизительно до 1868 г. Однако удобнее не следовать хронологии и рассмотреть сначала закономерности в изменении атомных и физических свойств.

2.3.1. Изменение атомных и физических свойств

На рис. 2.1 изображен современный вариант кривой атомных объемов Лотара Мейера: пики кривой заняты щелочными металлами, а центральные

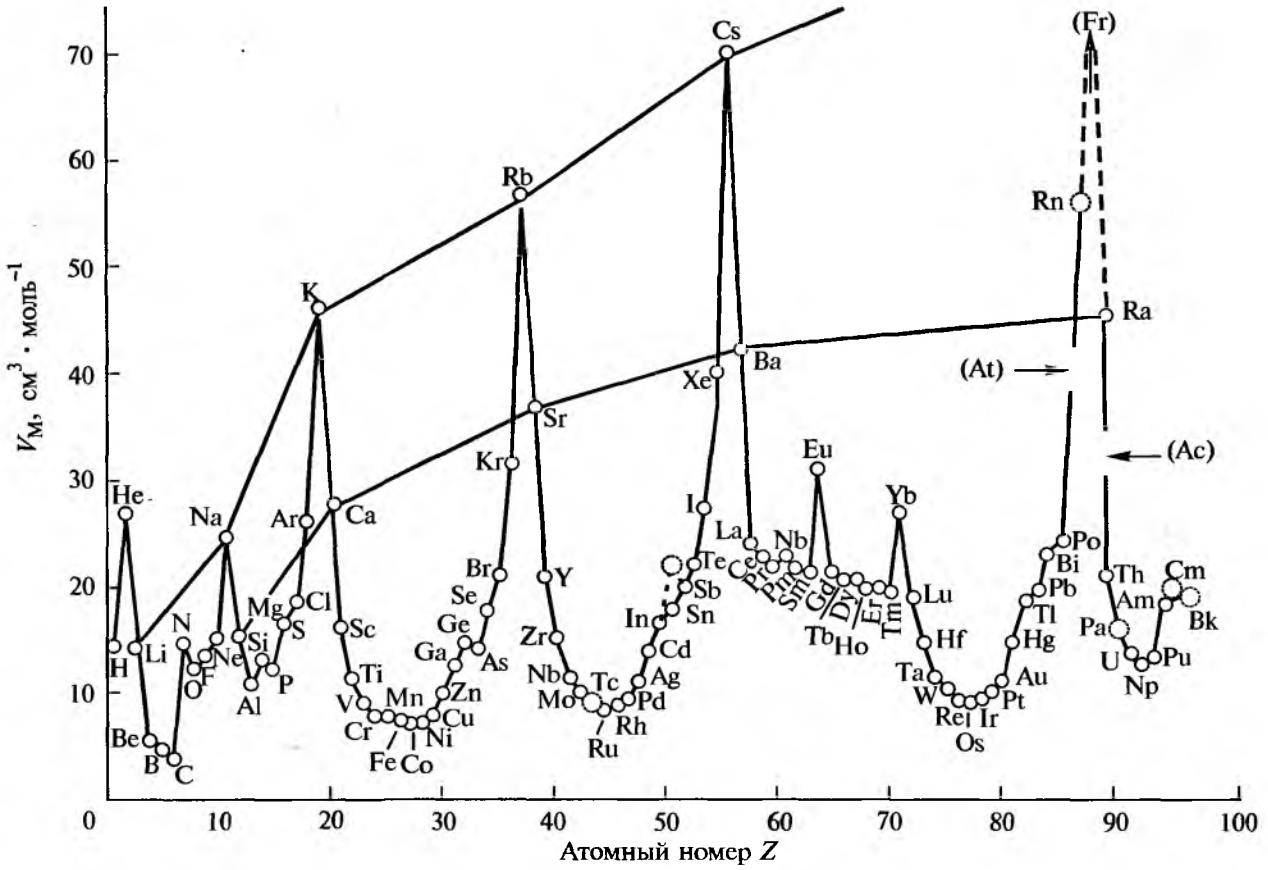


Рис. 2.1. Атомные (молярные) объемы элементов в твердом состоянии

элементы каждого периода (B, C, Al, Si; Mn, Fe, Co; Ru; Os) расположены в ее провалах. Такой вид кривой легко объясняется электронной теорией, так как каждый атом щелочного металла имеет лишь один электрон для связывания с восьмью ближайшими соседями, тогда как центральные элементы каждого периода имеют максимальное число электронов, способных участвовать в таком связывании. Элементы других групп попадают на соответствующие участки кривой в каждом периоде, и в нескольких группах наблюдается монотонный рост атомного объема с увеличением атомного номера. При более внимательном рассмотрении обнаруживается необходимость намного более детализированной интерпретации, чтобы учесть все особенности кривой, охватывающей твердые тела, сильно различающиеся по типу связей между составляющими их частицами. Обратите также внимание на аномальное (почему?) положение гелия и на локальные аномалии в положении европия и иттербия среди элементов семейства лантанидов (см. гл. 30). Аналогичные графики можно построить для атомных и ионных радиусов элементов. Кривая плотности элементов в твердом состоянии (рис. 2.2), как и следовало ожидать, является обращением кривой атомных объемов.

Более фундаментальное значение имеет график изменения первой энергии ионизации, т.е. энергии I_M, необходимой для удаления наименее прочно связанного электрона из нейтрального атома, находящегося в газовой фазе:

$$M(г) \longrightarrow M^+(г) + e^-; \quad \Delta H^\circ = I_M$$

Этот график, показанный на рис. 2.3, служит наиболее убедительной иллюстрацией существования различных квантовых уровней и подуровней, рассмотренных в предыдущем разделе. Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома водорода, равна 13,606 эВ (т.е. 1312 кДж на моль атомов H). Для He ($1s^2$) эта энергия увеличивается до 2372 кДж · моль$^{-1}$, так как положительный заряд ядра гелия вдвое больше заряда протона и избыточный заряд неполностью экранируется вторым электроном. Резкое уменьшение энергии ионизации при переходе к литию ($1s^2 2s^1$) обусловлено увеличением главного квантового числа от 1 до 2. Затем энергия ионизации несколько возрастает при переходе к бериллию ($1s^2 2s^2$), но не до такой степени, чтобы можно было ожидать появления у

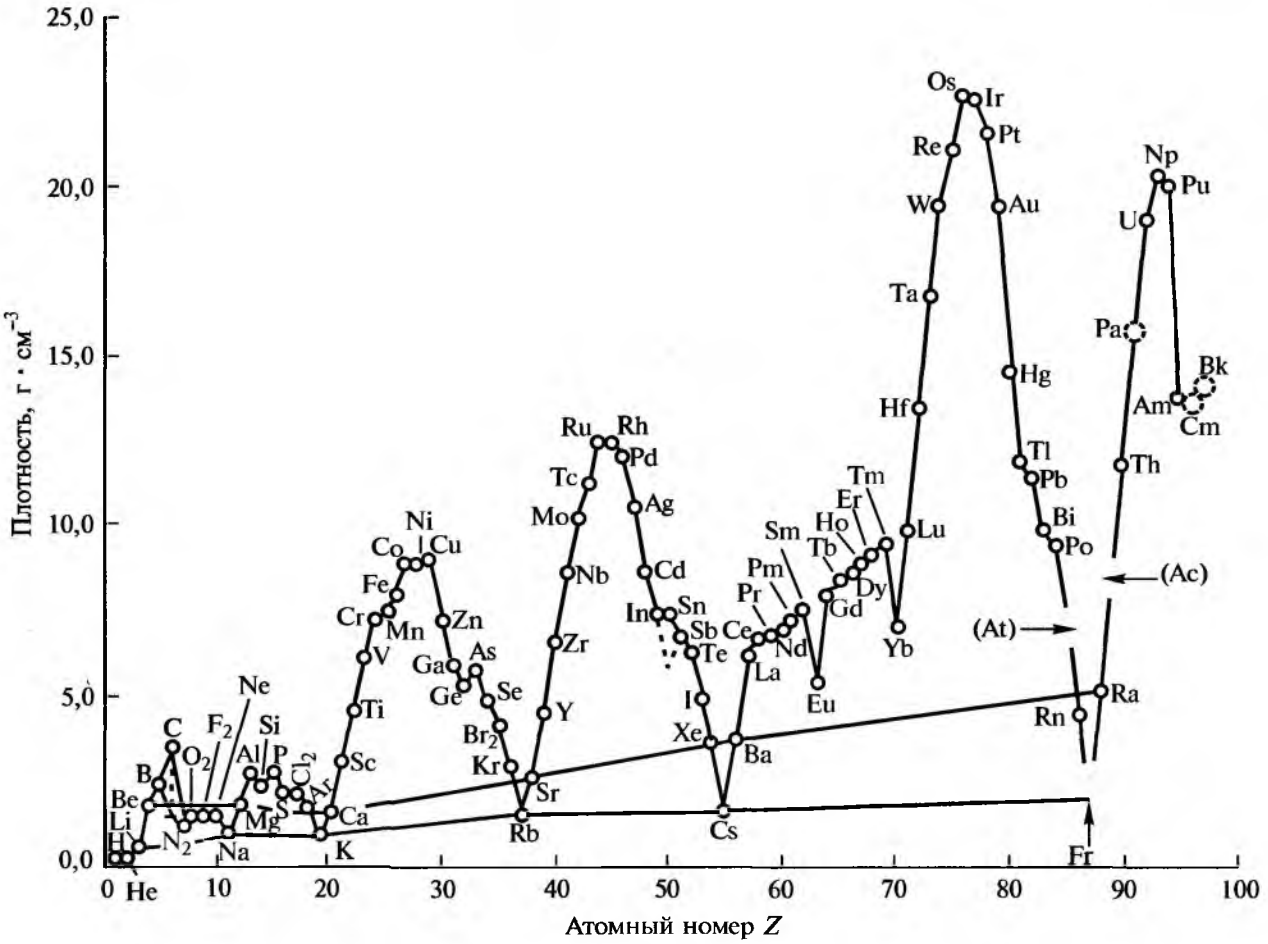


Рис. 2.2. Плотности элементов в твердом состоянии

бериллия свойств инертного газа. Дальнейший ход изменений энергии ионизации на рис. 2.3 можно интерпретировать следующим образом. Небольшое уменьшение I_M для бора ($1s^2 2s^2 2p^1$) обусловлено увеличением орбитального квантового числа l от 0 до 1, а аналогичное уменьшение между азотом и кислородом — усилением кулоновского отталкивания электронов при добавлении четвертого электрона к трем электронам, уже занявшим орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Затем энергия ионизации во втором периоде продолжает расти с увеличением Z до заполнения второй квантовой оболочки у неона ($2s^2\,2p^6$). Далее процесс полностью повторяется в третьем периоде от натрия ($3s^1$) до аргона ($3s^2 3p^6$), который, как и неон, оказывается на пике кривой, хотя третья квантовая оболочка здесь еще не заполнена ($3d$). Это объясняется тем, что при переходе к следующему элементу калию ($Z = 19$) электрон попадает на орбиталь $4s$ ($n + l = 4$), а не на одну из $3d$-орбиталей ($n + l = 5$). После кальция ($Z = 20$) начинает заполняться подуровень $3d$ и лишь затем $4p$ ($n + l = 5$, но значение n больше, чем для подуровня $3d$). Значение для химии особенностей рассмотренного здесь заполнения подуровней во втором и третьем периодах и дальнейшего заполнения s-, p-, d- и f-подуровней подробно рассматривается в последующих главах. Пока же достаточно отметить, что химическая инертность легких благородных газов согласуется с их высокими энергиями ионизации, а крайне высокая химическая активность щелочных металлов (так же как и их способность окрашивать пламя) легко объясняются низкими значениями энергии ионизации.

Электроотрицательность элементов также характеризуется хорошо выраженной периодичностью, хотя само понятие электроотрицательности в том виде, в котором оно было введено Л. Полингом [7], является скорее качественным: «Электроотрицательность — это способность атомов *в молекуле* притягивать к себе электроны». Следует ожидать, что определенная таким образом электроотрицательность элемента будет в некоторой степени зависеть не только от природы других атомов, с которыми

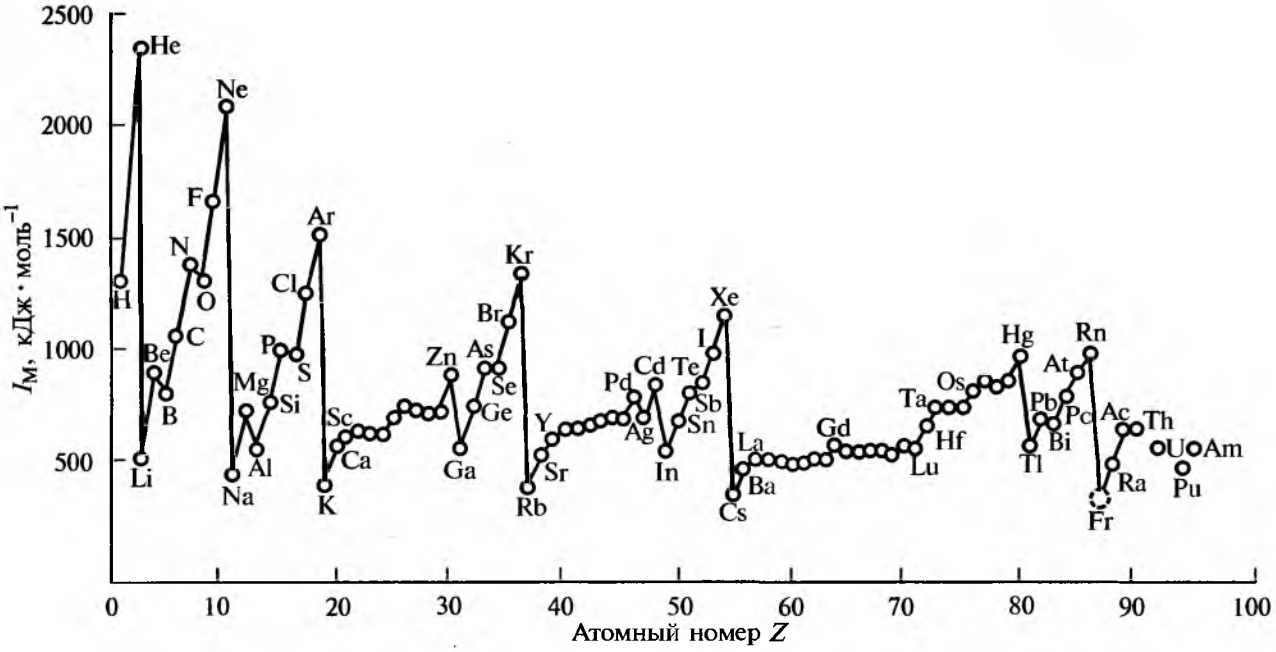


Рис. 2.3. Первые энергии ионизации элементов

атом данного элемента связан в молекуле, но и от его координационного числа и степени окисления; так, например, электроотрицательность данного атома увеличивается при повышении его степени окисления. Однако эти эффекты не заслоняют основных закономерностей. Л. Полингом, Р. Малликеном, А. Оллредом и Е. Роховом, Р. Сандерсоном предложены различные шкалы электроотрицательности, и все они, в общем, близки друг к другу. Рис. 2.4, при построении которого использована шкала Полинга, иллюстрирует общие закономерности в изменении электроотрицательности. В пределах периода (например, в ряду от Li до F или от K до Br) электроотрицательность растет с увеличением атомного номера, а в пределах группы (например, от F до At или от O до Po) — уменьшается. Электроотрицательности посвящены многочисленные обзоры [8].

Многие другие свойства, например температуры плавления или кипения простых веществ, теплоты плавления и испарения, энергии атомизации и др., также изменяются периодически, что можно отобразить графически или с помощью кружков различного размера непосредственно на периодической таблице [6]. Аналогичным образом могут быть построены графики изменения свойств простых бинарных соединений элементов, например теплот образования, температур плавления и кипения различных гидридов, фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, оксидов, сульфидов и т.д. [6]. При этом сразу же обнаруживаются общие закономерности и облегчается выбор соединений с нужными значениями данного свойства. Такие графики позволяют также применить интерполяцию для оценки неизвестных значений свойств того или иного соединения. Нельзя, однако, забывать, что при этом можно получить и неверный результат, во всяком случае, его можно использовать только как грубую предварительную оценку. Часто и с успехом для тех же целей используют и экстраполяцию, хотя она также может привести к ошибочному результату, особенно когда оцениваемая величина на самом деле определяется новыми или неожиданными эффектами. Классический пример — энергия диссоциации молекулы фтора, которую трудно определить экспериментально. В течение многих лет, опираясь на экстраполяцию в ряду иод, бром, хлор (151, 193 и 243 кДж · моль$^{-1}$ соответственно), ее считали близкой к 265 кДж · моль$^{-1}$, тогда как последние экспериментальные значения близки к 159 кДж · моль$^{-1}$ (см. гл. 17, т. 2). Появление подобных аномалий в данных, полученных из обсуждаемых графиков, указывает либо на неточность исходных экспериментальных значений, либо на неадекватность теории, либо на то и другое вместе.

2.3.2. Закономерности в изменении химических свойств

Химические свойства описывать количественно намного труднее, чем атомные и физические свойства, рассмотренные в предыдущем разделе. Тем

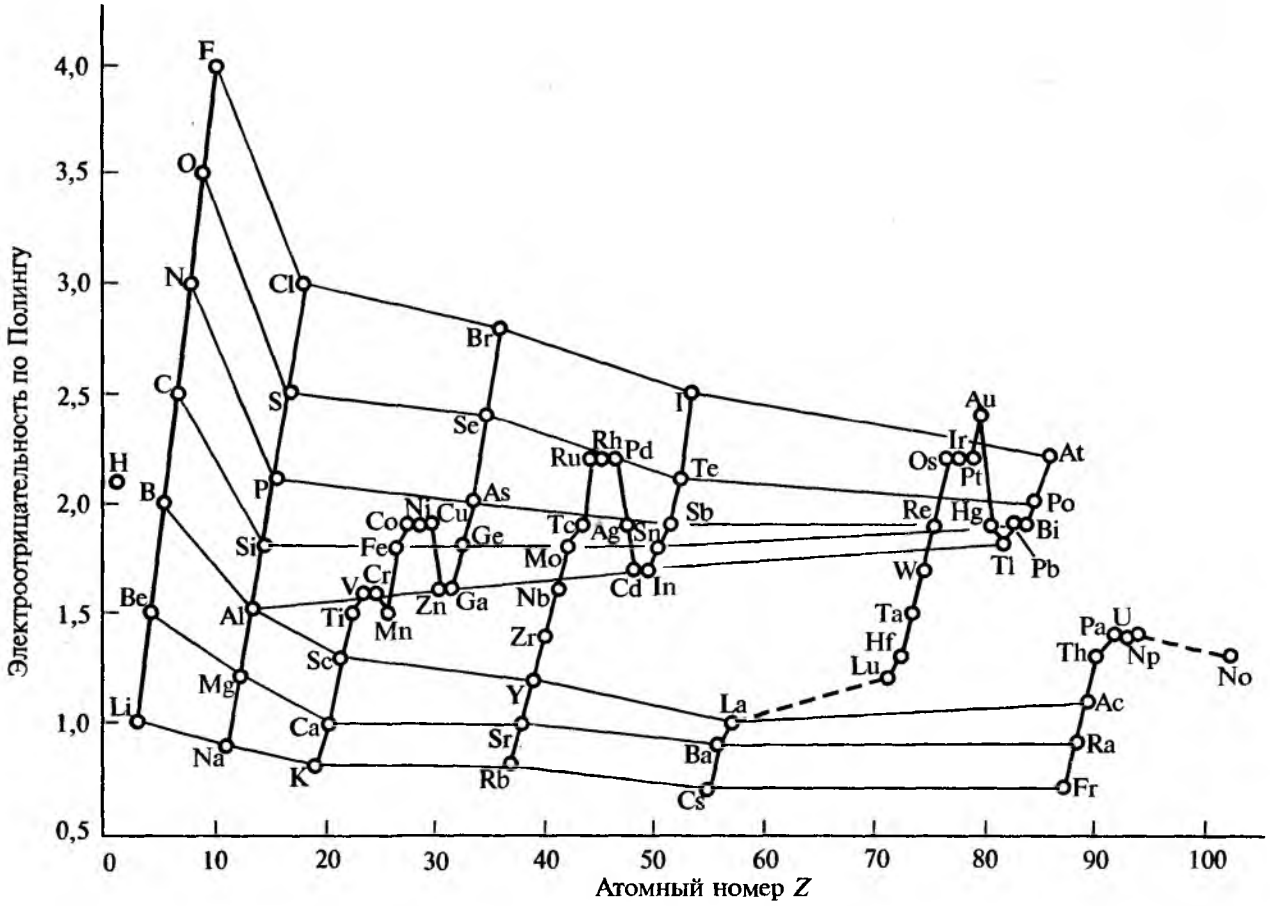


Рис. 2.4. Электроотрицательность элементов по Полингу

не менее общие закономерности в изменении химических свойств элементов также становятся вполне очевидными, если сравнивать элементы друг с другом в каждой группе и в каждом периоде. Эти вопросы подробно обсуждаются в последующих главах, здесь же нужно лишь определить некоторые основные понятия и коротко перечислить различные типы периодических закономерностей в поведении элементов, к которым мы будем часто возвращаться.

Наиболее характерным химическим свойством элемента является его валентность. Меры валентности различны, каждая из них имеет собственную область применения, где она удобна и полезна. Простые определения называют валентностью число атомов водорода, способных присоединиться к атому данного элемента при образовании бинарного соединения с водородом, или удвоенное число атомов кислорода, соединяющихся с атомом элемента при образовании оксида (оксидов). Тесная связь между стехиометрией простых соединений элемента и его положением в периодической системе была замечена уже при создании периодической системы. Водородные соединения элементов главных групп имеют формулу MH_n, где n связано с номером группы N соотношениями $n = N$ ($N \leq 4$) и $n = 18 - N$ при $N > 14$, т.е. валентность по водороду достигает максимума при $N = 4$. Валентность же по кислороду, проявляемая элементом в высших нормальных оксидах, напротив, постоянно увеличивается и прямым образом связана с номером группы: M_2O, MO, M_2O_3, ..., M_2O_7. Эти периодические закономерности находят естественное объяснение в модели электронного строения атомов и в простых теориях химической связи. При обсуждении формул более сложных химических соединений, содержащих более двух элементов, удобно определить «степень окисления» элемента как формальный заряд, остающийся на его атоме, если все другие атомы удалены в виде их нормальных ионов. Так, азот в хлориде аммония имеет степень окисления -3 [$NH_4Cl - (4H^+ + Cl^-) = N^{3-}$], а марганец в перманганате {тетраоксоманганатс(1–) калия} — степень окисления +7 [$KMnO_4 - (K^+ + 4O^{2-}) = Mn^{7+}$]. В Fe_3O_4 железо имеет среднюю степень окисления +2,67 [т.е. $(4 \cdot 2)/3$], что можно истолковать как сочетание $1Fe^{2+}$ и $2Fe^{3+}$. Следует подчеркнуть, что эти заряды имеют лишь формальный смысл, в

действительности атомы не имеют такого заряда. Добавим еще, что понятие степени окисления не особенно полезно при рассмотрении преимущественно ковалентных (например, органических) соединений или неорганических соединений с высокой степенью катенации, подобных S_7NH.

Периодичность в изменении степени окисления или валентности была особенно подчеркнута Менделеевым в одной из первоначальных форм его периодической системы, как это показано на рис. 2.5, при построении которого использована более современная информация. Вполне очевидные предсказательные и интерполяционные возможности такого графика более 100 лет служили ориентиром в химических экспериментах.

В последующих главах подробно обсуждаются следующие периодические закономерности в изменении химических свойств элементов.

1. «Аномальные» свойства элементов первого короткого периода (от лития до фтора) — см. гл. 4, 5, 6, 8, 11, 14 и 17.
2. «Аномалии» в рядах постпереходных элементов (от галлия до брома), обусловленные *d*-сжатием — см. гл. 7, 10, 13, 16 и 17.
3. Эффекты лантанидного сжатия — см. гл. 21–30.
4. Диагональное сходство между литием и магнием, бериллием и алюминием, бором и кремнием.
5. Так называемый эффект инертной пары (см. гл. 7, 10 и 13) и ступенчатое изменение степени окисления элементов главных групп сразу на две единицы (например, в ряду IF, IF_3, IF_5, IF_7).
6. Ступенчатое изменение степени окисления переходных элементов на одну единицу.
7. Изменения основности и электроположительности элементов — как вертикальные изменения в группах, так и горизонтальные изменения в периодах.
8. Изменения в типе химической связи в зависимости от положения элементов в периодической таблице и степени окисления данного элемента.
9. Изменения в устойчивости соединений и обусловленные этим закономерности в методах, используемых для извлечения элементов из их соединений.
10. Изменения в устойчивости координационных комплексов и электронодонорной способности в различных рядах лигандов.

2.4. Предсказание новых элементов и соединений

Ньюлендс (1864 г.) был первым, кто правильно предсказал существование «пропущенного элемента», когда он вычислил атомный вес элемента между кремнием и оловом. Оценка Ньюлендса (73) близка к современному значению 72,61 для германия (открытого К. Винклером в 1886 г.). Однако его метод обнаружения потенциальных триад был ненадежен, вследствие чего им были предсказаны несуществующие элементы между родием и иридием и между палладием и платиной. Предсказания Менделеева в 1869–1871 гг. были намного более обширными и надежными, что уже было отмечено в дополнении 2.1. Глубина его проницательности и сила его метода производят огромное впечатление даже сегодня, а в 1869 г., когда проблема была только что поставлена, они просто изумляли. В табл. 2.1 предсказанные Менделеевым свойства экасилиция сопоставлены с экспериментальными данными для германия. Столь же точно были предсказаны свойства экаалюминия (галлия) и экабора (скандия).

Из 26 остававшихся неоткрытыми элементов между водородом и ураном 11 были лантанидами, которые система Менделеева не могла в то время выделить из других элементов из-за их большого химического сходства и новых нумерологических особенностей, обусловленных заполнением 4*f*-орбиталей. В 1871 г. было надежно установлено существование лишь церия, тербия и эрбия, а все остальные лантаниды (за исключением прометия, синтезированного в 1945 г.) были выделены и идентифицированы в период с 1879 по 1907 гг. В это же время (1894–1898 гг.) были открыты никем не предсказанные благородные газы.

Четыре радиоактивных элемента были впервые выделены в малых количествах и идентифицированы на рубеже XIX и XX вв. Неоценимую помощь открытию каждого нового элемента оказывала глубина предсказания его химических свойств на основе периодической классификации. Мария Кюри идентифицировала полоний в 1898 г., позже в этом же году ею совместно с Пьером Кюри был выделен радий. За ними последовали актиний (А. Дебьерн, 1899 г.) и самый тяжелый благородный газ радон (Ф. Дорн, 1900 г.). Подробности этих открытий обсуждаются в последующих главах; в них рассказано также об открытии в XX в. протактиния (О. Ган и Лиза Майтнер, 1917 г.), гафния (Д. Костер и Д. Хевеши, 1923 г.),

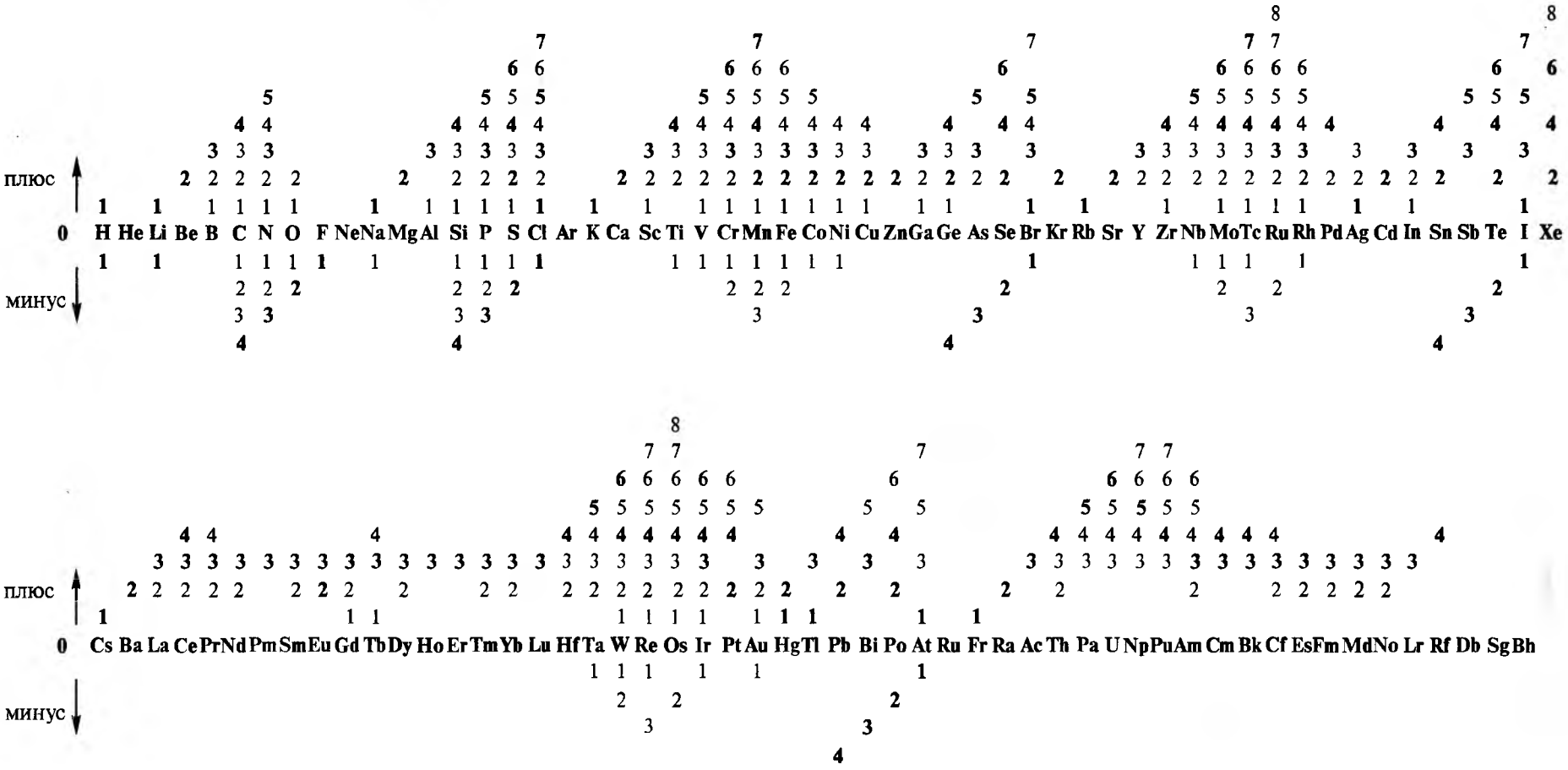


Рис. 2.5. Формальные степени окисления элементов, расположенные способом, предложенным в 1889 г. Менделеевым. Наиболее обычные степени окисления (включая нуль) выделены жирным шрифтом. Нецелочисленные значения степеней окисления, как в B_5H_9, C_3H_8, HN_3, S_8^{2+} и т.п., не включены

Таблица 2.1

Предсказания Менделеева (1871 г.) для экасилиция (M)		Наблюдаемые свойства (1995 г.) германия (открыт в 1886 г.)	
Атомная масса	72	Атомная масса	72,61(2)
Плотность (d), г · см$^{-3}$	5,5	Плотность (d), г · см$^{-3}$	5,323
Молярный объем, см^3 · моль$^{-1}$	13,1	Молярный объем, см^3 · моль$^{-1}$	13,64
Т. пл., °C	Высокая	Т. пл., °C	945
Теплоемкость, Дж · г$^{-1}$ · K^{-1}	0,305	Теплоемкость, Дж · г$^{-1}$ · K^{-1}	0,309
Валентность	4	Валентность	4
Цвет	Темно-серый	Цвет	Серовато-белый
M будет получен из MO_2 или K_2MF_6 по реакции с Na		Ge получен по реакции K_2GeF_6 с Na	
M будет слабо взаимодействовать с такими кислотами, как HCl, и будет устойчив по отношению к таким щелочам как NaOH		Ge не растворяется в HCl или в разб. р-рах NaOH, но реагирует с горячей конц. HNO_3	
M при нагревании будет образовывать MO_2 с высокой т. пл. и d = 4,7 г·см$^{-3}$		Ge реагирует с кислородом, образуя GeO_2 (т. пл. 1086 °C, d = 4,228 г · см$^{-3}$)	
M будет образовывать гидратированный MO_2, растворимый в кислоте и легко переосаждаемый из раствора		«$Ge(OH)_4$» растворяется в конц. кислоте и осаждается вновь при разбавлении или добавлении основания	
MS_2 будет нерастворим в воде, но растворим в растворе сульфида аммония		GeS_2 нерастворим в воде и разб. кислотах, но легко растворим в р-ре сульфида аммония	
MCl_4 будет летучей жидкостью с т. кип. немного ниже 100 °C и d = 1,9 г · см$^{-3}$		$GeCl_4$ — это летучая жидкость с т. кип. 83 °C и d = 1,8443 г · см$^{-3}$	
M будет образовывать MEt_4 с т. кип. 160 °C		$GeEt_4$ кипит при 185 °C	

рения (В. Ноддак, Ида Такке и О. Берг, 1925 г.), технеция (К. Перье и Э. Сегре, 1937 г.), франция (Маргарита Перей, 1939 г.) и прометия (Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл, 1945 г.).

Следующая группа новых элементов — трансурановые элементы. Они были искусственно синтезированы в ядерных реакциях, первый из них был открыт в 1940 г. Их положение в периодической таблице подробно обсуждается в гл. 31, поэтому мы не будем здесь касаться этого вопроса. Сегодня, вероятно, более всего поражают воображение до сих пор не подтвержденные предсказания свойств не существующих пока сверхтяжелых элементов [9]. Элементы до лоуренсия (Z = 103) относятся к актинидам (5f), а со 104-го элемента начинается 6d-переходный ряд. Пока синтезированы лишь элементы 104–112 [10], и, поскольку все еще нет согласия о тривиальных наименованиях некоторых из этих элементов (см. т. 2, с. 596–597), мы будем обозначать их атомными номерами. Схема систематического наименования новых элементов была одобрена ИЮПАК еще в 1977 г., но она редко используется работающими в этой области учеными. Схема предлагает пользоваться трехбуквенными символами, связанными с атомным номером элемента посредством кода:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nil	un	bi	tri	quad	pent	hex	sept	oct	enn

Предложенные наименования и символы можно использовать для элементов с атомным номером 110 и выше до тех пор, пока международным научным сообществом не будут приняты согласованные тривиальные названия этих элементов. Итак, 110-й элемент — это un-un-nilium (Uun), 111-й — un-un-unium (Uuu), 112-й –un-un-bium (Uub). По мере роста Z эти элементы становятся все более неустойчивыми по отношению к α-распаду или спонтанному делению, периоды их полураспада не превышают 1 с. Поэтому маловероятно, что химия этих элементов будет когда-либо детально изучена традиционными способами, хотя для всех них предсказаны энергии ионизации, температуры плавления и кипения, плотности, атомные и металлические радиусы и т.п. Следует ожидать, что элемент 112 или экартуть завершит ряд 6d-переходных элементов, и за ним должны следовать элементы 113–120 с конфигурациями 7p и 8s. Современные теории строения ядер предсказывают «остров стабильности» вблизи элемента 114 с периодами полураспада порядка нескольких лет. Сейчас прилагается много усилий для получения этих элементов, при этом ожидается, что их степени окисления соответствуют общим закономерностям для элементов главных групп (например, для экаталлия с Z = 113 преимущественная степень окисления равна +1). Другие физические свойства были предсказаны посредством экстраполяции известных периодических законо-

мерностей. Постулировано также существование еще более тяжелых элементов, химия которых (если исходить из существующих теорий) вряд ли когда-нибудь будет изучена из-за очень малых предсказываемых времен их жизни. Рассчитанные уровни энергии для интервала $Z = 121–154$ позволяют ожидать появления не имеющего аналогов в периодической таблице семейства из восемнадцати 5*g*-элементов, за которым должны последовать четырнадцать 6*f*-элементов.

Помимо предсказания новых элементов и их вероятных свойств периодическая система совершенно неоценима как подсказчик плодотворных направлений исследований при синтезе новых соединений. Действительно, основанный на идее периодичности способ мышления теперь настолько укоренился в умах химиков, что они редко задумываются над тем, как необычайно трудна была бы их задача, если бы периодические закономерности были неизвестны. Именно способность предвидеть результат замены одного элемента или группы атомов в некотором соединении на другой элемент или группу позволяет эффективно планировать намеченную работу, хотя опытный химик всегда готов к тому, что в нее могут неожиданно вмешаться новые эффекты или непредусмотренные заранее факторы.

Развитие химии в течение двух-трех последних десятилетий позволяет привести типичные примеры сказанного выше:

1) химия металлоорганических соединений лития и таллия (гл. 4 и 7);
2) использование бороводородов в качестве лигандов (гл. 6);
3) системы растворителей и препаративная химия на основе межгалогенных соединений (гл. 17);
4) развитие химии ксенона (гл. 18);
5) переход от ферроцена к рутеноцену, дибензолхрому и др. (гл. 19, 25 и 23 соответственно);
6) развитие химии твердых тел.

Влияние плодотворного обобщения Менделеева охватывает, как мы видим, все современные направления химии элементов.

Литература

1 F.P. Venable, *The Development of the Periodic Law*, Chemical Publishing Co., Easton, Pa., 1896. Этот первый общий обзор содержит почти полную коллекцию опубликованных к тому времени периодических таблиц. J.W. Van Spronsen, *The Periodic System of the Chemical Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1969, 368 pp. Превосходный современный обзор исторических событий, подготовивших открытие Менделеева.

2 E.G. Mazurs, *Graphic Representation of the Periodic System during One Hundred Years*, University of Alabama Press, Alabama, 1974. Исчерпывающая топологическая классификация более чем 700 форм периодической таблицы.

3 E. Fluck, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 432–436 (1988); G.J. Leigh (ed.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 1990*, Blackwell, Oxford, 1990, 289 pp. («Красная книга»).

4 N.N. Greenwood, *Principles of Atomic Orbitals*, revised SI edition, Monograph for Teachers, No. 8, Chemical Society, London, 1980, 48 pp.

5 R. Rich, *Periodic Correlations*, W.A. Benjamin, New York, 1965, 159 pp.

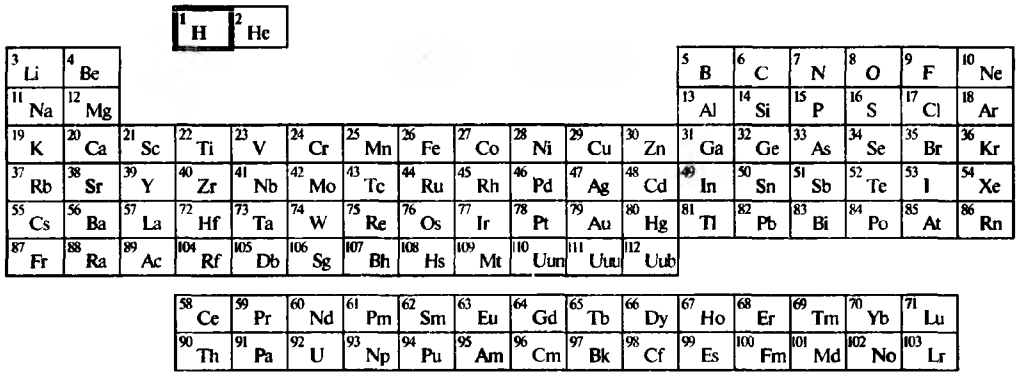
6 R.T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1967, 430 pp.

7 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932); *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 88-107, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960. (Есть русский перевод 1-го изд.: Л. Паулинг, *Природа химической связи*. — М.: Госхимиздат, 1947.)

8 K.D. Sen, C.K. Jørgensen (eds.), *Structure and Bonding*, **66**, *Electronegativity*, Springer-Verlag, Berlin, 1987, 198 pp. J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5842–5847 (1984). R.T. Sanderson, *Inorg. Chem.*, **25**, 1856–1858 (1986). R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **27**, 734–740 (1988).

9 B. Fricke, Superheavy elements, *Structure and Bonding*, **21**, 89 (1975). Полный обзор предсказанной устойчивости и химических свойств элементов с атомными номерами от 104 до 184.

10 R.C. Barber, N.N. Greenwood, A.Z. Hrynkievicz, M. Lefort, M. Sakai, I. Ulehla, A.H. Wapstra, D.H. Wilkinson, *Progr. in Particle and Nuclear Physics*, **29**, 453–530 (1992); опубликовано также в *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1757–1824 (1993). См. также разд. 31.4.



3 Водород

3.1. Введение

Водород — наиболее распространенный элемент во Вселенной. Он обычен и на Земле: занимает третье место в ряду по распространенности (после кислорода и кремния). На водород в химически связанной форме приходится около 15,4% всех атомов в земной коре и океанах. По массе это девятый по распространенности элемент (0,9%) и десятый (0,15%), если рассматривать только горные породы земной коры. Постепенное признание водорода химическим элементом в течение XVI и XVII вв. составляет часть тех нередко невразумительных и запутанных экспериментов, которые были проведены в период превращения химии из алхимии в современную науку [1]. Почти до конца XVIII в. этот элемент был неразрывно связан с концепцией флогистона, и Г. Кавендиш, выделивший и идентифицировавший, как принято считать, этот газ в 1766 г. и окончательно установивший, что вода является соединением кислорода и водорода, в январе 1784 г. сообщал Королевскому обществу о своих открытиях в следующих словах: «По-видимому, имеются все основания полагать, что дефлогистированый воздух — это просто вода, лишенная своего флогистона, а вода состоит из дефлогистированного воздуха, соединенного с флогистоном».

Непреходящее значение водорода в развитии экспериментальной и теоретической химии иллюстрируется некоторыми важными датами в дополнении 3.1.

Г. Дэви после изучения галогеноводородных кислот признал водород неотъемлемым элементом любых кислот вообще, с тех пор теории кислот и оснований играют в химии очень важную роль. Другие значительные вехи таковы: теория электролитической диссоциации С. Аррениуса и В. Оствальда, созданная в 1880-х гг.; введение С. Сёренсеном в 1909 г. шкалы pH для концентрации ионов водорода; теория титрования кислот и оснований и теория индикаторов; введенная И. Брёнстедом в 1923 г. плодотворная концепция кислот и сопряженных с ними оснований как доноров и акцепторов протона соответственно (см. с. 53). Открытие орто- и пара-водорода в 1924 г. и последовавшее за ним в 1930-х гг. открытие тяжелого водорода (дейтерия) и трития расширили круг явлений, в изучение которых вовлечен этот элемент (с. 40–49). В более близкое к нам время метод спектроскопии ЯМР (впервые ядерный магнитный резонанс наблюдали в 1946 г. для ядер водорода) революционизировал изучение структурной химии и позволил изучать неизвестные ранее явления, например нежесткость, подвижность молекул. В это же время открытие комплексных гидридов металлов, например $LiAlH_4$, оказало сильное влияние на синтетическую химию и позволило легко и с высокими выходами получать новые классы соединений (с. 220). Самое важное соединение водорода, конечно, — вода; она подробно обсуждается на с. 577–588 в главе, посвященной кислороду. Фактически водород образует больше химических соединений, чем любой другой элемент, включая углерод, и поэтому обзор его химии должен был бы в сущности охватывать почти всю периодическую таблицу. Однако прежде чем мы приступим к этой задаче в разд. 3.4–3.7, целесообразно обсудить атомные и физические свойства различных форм водорода (разд. 3.2), перечислить основные методы его получения и промышленного производства и указать некоторые из его многочисленных областей применения (разд. 3.3).

3.2. Атомные и физические свойства водорода [2]

Несмотря на очень простую электронную конфигурацию ($1s^1$) водород может, как это ни парадоксально, существовать в более чем 50 различных формах, бóльшая часть которых хорошо изучена. Такое количество форм возникает, во-первых, из-за возможности существования в газовой фазе таких атомных, молекулярных и ионизированных частиц, как H, H_2, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+..., H_n^+; во-вторых, из-за наличия трех изотопов ^1_1H, ^2_1H (D) и ^3_1H (T) существуют частицы D, D_2, HD, DT и т.д., и, наконец, благодаря ядерному спину существуют изомеры гомоядерных двухатомных частиц, т.е. орто- и пара-диводород, а также -дидейтерий и -дитритий[1].

3.2.1. Изотопы водорода

Водород представлен в природе преимущественно атомами, ядром которых является протон. Кроме того, земной водород содержит около 0,0156% атомов дейтерия, в состав ядра которых входит также нейтрон, именно поэтому изменяется атомная масса водорода в разных образцах (см. с. 25). Добавление второго нейтрона приводит к неустойчивости ядра. Тритий радиоактивен, его период полураспада равен 12,33 лет, а испускаемые им β^--частицы обладают низкой энергией. Некоторые характерные свойства трех атомов приведены в табл. 3.1, возможности их использования при работе со стабильными изотопами или радиоактивными метками, а также в спектроскопии ЯМР вполне очевидны.

Молекулярная форма, диводород, представляет собой устойчивый бесцветный газ без запаха и вкуса с очень низкими температурами плавления и кипения. Соответствующие данные приведены в табл. 3.2, из которой видно, что для дейтерия и трития эти температуры значительно выше. Так, температура плавления T_2 выше температуры кипения H_2. Другие формы, подобные HD и DT, в общем характеризуются промежуточными свойствами. Так, температура плавления HD равна 16,60 K, температура кипения — 22,13 K, $\Delta H_{пл}$ — 0,159 кДж · моль$^{-1}$, $\Delta H_{исп}$ — 1,075 кДж · моль$^{-1}$, $T_{кр}$ — 35,91 K, $P_{кр}$ — 14,64 атм, $\Delta H_{дисс}$ — 439,3 кДж · моль$^{-1}$. Критическая температура $T_{кр}$ — это температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость при увеличении давления, а критическое давление $P_{кр}$ — это давление, требующееся для сжижения газа при критической температуре.

Из табл. 3.2 ясно также, что теплота диссоциации молекулы водорода исключительно высока, энергия связи H–H выше энергии почти любой другой одинарной связи. Этим обусловлена относительно низкая реакционная способность водорода при комнатной температуре. Заметное термическое разложение молекулы водорода происходит лишь при температуре выше 2000 K, при которой на атомы H приходится 0,081%. При 3000 K их доля увеличивается до 7,85%, а при 5000 K — до 95,5%. Атомарный водород можно,

Таблица 3.1. Атомные свойства водорода (протия), дейтерия и трития

Свойство	H	D	T
Относительная атомная масса	1,007825	2,014102	3,016049
Квантовое число ядерного спина	1/2	1	1/2
Ядерный магнитный момент, яд. магнетон[а)]	2,79270	0,85738	2,9788
Частота ЯМР при 2,35 Тл, МГц	100,56	15,360	104,68
Относительная чувствительность в спектре ЯМР (постоянное поле)	1,000	0,00964	1,21
Ядерный квадрупольный момент, м^2	0	$2{,}766 \cdot 10^{-31}$	0
Радиоактивная устойчивость	Устойчив	Устойчив	β^-, $t_{1/2}$ = 12,33 г[б)]

[а)] Ядерный магнетон $\mu_N = e\hbar/2m_pc = 5{,}0508 \cdot 10^{-27}$ Дж · Тл$^{-1}$.
[б)] $E_{макс}$ = 18,6 кэВ; $E_{ср}$ = 5,7 кэВ; пробег в воздухе ~6 мм; пробег в воде ~6 мкм.

[1)] Термин диводород (так же как диазот, дикислород и т.д.) используется, когда необходимо недвусмысленно указать, что речь идет о молекуле H_2 (или N_2, O_2 и т.д.), а не о соответствующем простом веществе или атоме элемента. Строго говоря, нужно использовать термин «дипротий», когда имеются в виду именно частицы H_2, и «диводород», когда имеется в виду неопределяемая более точно смесь изотопов, например та, которую можно получить из материалов с естественным изотопным составом. Аналогичным образом, следовало бы говорить «протон», когда речь идет именно об H^+, но «гидрон» в применении к неопределенной точно смеси изотопов.

Дополнение 3.1. Водород — некоторые значимые даты

1671	Р. Бойль обнаружил выделение горючего газа при действии разбавленной серной кислоты на железо; аналогичные наблюдения в XVII в. были сделаны и некоторыми другими учеными.
1766	Г. Кавендиш установил истинные свойства водорода, действуя различными кислотами на железо, цинк и олово; он доказал также, что водород намного легче воздуха.
1781	Г. Кавендиш показал количественными опытами, что при взрыве смеси водорода с кислородом образуется вода, которая, следовательно, не является элементом, как полагали прежде.
1782	А. Лавуазье предложил наименование *hydrogen* (от греческого ὑδωρ γείνομαι — рождающий воду).
1800	У. Николсон и А. Карлайль электролитически разложили воду на водород и кислород, которые затем при взрыве были снова превращены в воду.
1812–1815	Г. Дэви признал водород неотъемлемым элементом кислот вопреки Лавуазье, который считал таковым кислород (отсюда название *oxygen*, от греческого ὀξύς γείνομαι — рождающий кислоту).
1866	Т. Грэм открыл удивительно высокую растворимость водорода в палладии вслед за А. Сент-Клер Девилем и Л. Трустом, обнаружившими в 1863 г. диффузию водорода через нагретые до красного каления платину или железо.
1878	Водород обнаружен спектроскопически в хромосфере Солнца (Дж. Локьер).
1895	Жидкий водород впервые получен в количестве, достаточном для наблюдения мениска (Дж. Дьюар); до этого другие исследователи (1877–1885 гг.) наблюдали лишь образование тумана и мелких капелек.
1909	С. Сёренсен ввел в употребление шкалу pH для концентрации ионов водорода.
1912	Дж.Дж. Томсон масс-спектрометрически обнаружил H_3^+.
1920	У. Латимер и У. Роудбуш (а также М. Хаггинс в 1921 г.) ввели концепцию водородной связи.
1923	И. Брёнстед определил кислоту как частицу, способную терять протон: $A \rightleftharpoons B + H^+$.
1924	Р. Мекке спектроскопически открыл орто- и пара-водород, их квантовомеханическая интерпретация дана В. Гейзенбергом в 1927 г.
1929–1930	Несколькими авторами введена концепция квантовомеханического туннелирования в реакциях переноса протона (пока без экспериментальных доказательств).
1931	В. Хибер и Ф. Лейтерт синтезировали первый гидридокомплекс переходного металла.
1932	Спектроскопическое открытие дейтерия и разработка способов обогащения образцов этим изотопом газовой диффузией водорода и электролизом воды (Г. Юри, Ф. Брикведде, Дж. Мёрфи).
1932	Л. Гаммет ввел функцию кислотности H_0 для определения силы очень сильных кислот.
1934	Впервые бомбардировкой D_3PO_4 и $(ND_4)_2SO_4$ дейтронами по реакции $^2D + {}^2D = {}^3T + {}^1H$ получен тритий (М. Олифант, П. Хартек и Э. Резерфорд).
1939	Л. Альварес и Р. Корног обнаружили радиоактивность трития, предсказанную Т. Боннером в 1938 г.
1946	Впервые зафиксирован сигнал ЯМР на протонах в образцах вещества (Э. Пёрселл, Г. Торрей, Р. Паунд; Ф. Блох, В. Хансен, М. Паккард).
1947	Впервые синтезирован $LiAlH_4$, оказавшийся очень удобным восстановителем (А. Финхольт, А. Бонд, Г. Шлезингер).
1950	Тритий обнаружен в атмосферном водороде (Ф. Фальтингс и П. Хартек) и в 1951 г. в дождевой воде (У. Либби и др.).
1954	Взрыв первой водородной бомбы на атолле Бикини.
1960-е гг.	Группами Дж. Ола и Р. Гиллеспи систематически изучены сверхкислоты (в 10^7–10^{19} раз более сильные, чем серная кислота).
1966	В лаборатории Дж. Ола возник термин «магическая кислота» для неводной системы HSO_3F/SbF_5.
1976–1979	А. Симон обнаружил междоузельный атом H в HNb_6I_{11}; затем был обнаружен инкапсулированный (т.е. расположенный внутри полиэдра) атом H в полиядерных октаэдрических карбонилах, например в $[HRu_6(CO)_{18}]^-$ и $[HCo_6(CO)_{15}]^-$.
1984	Г. Кубас открыл устойчивые комплексы переходных металлов с дигаптто-диводородом (η^2-H_2).

однако, достаточно просто получить в тлеющем разряде при низком давлении, изучение реакций с его участием составляет важный раздел газовой химической кинетики. Теплоту рекомбинации атомов водорода используют в атомно-водородной горелке — диводород подвергают диссоциации в электрической дуге, а при последующей рекомбинации атомов на поверхности металла достигается температура около 4000 K, что позволяет осуществлять сварку даже таких тугоплавких металлов, как тантал и вольфрам.

3.2.2. Орто- и пара-водород

Все гомоядерные двухатомные молекулы, образованные нуклидами с ненулевым спином, должны обладать ядерно-спиновыми изомерами. Этот эффект был сначала обнаружен в диводороде, где он наиболее заметен, а затем установлен также для D_2, T_2, $^{14}N_2$, $^{15}N_2$, $^{17}O_2$ и др. Когда два ядерных спина параллельны (орто-водород), результирующее ядерное спиновое квантовое число S равно 1

Таблица 3.2. Физические свойства водорода, дейтерия и трития

Свойство[а]	H_2	D_2	T_2
Температура плавления, K	13,957	18,73	20,62
Температура кипения, K	20,39	23,67	25,04
Теплота плавления, кДж · моль$^{-1}$	0,117	0,197	0,250
Теплота испарения, кДж · моль$^{-1}$	0,904	1,226	1,393
Критическая температура, K	33,19	38,35	40,6 (расчет)
Критическое давление, атм[б]	12,98	16,43	18,1 (расчет)
Теплота диссоциации (при 298,2 K), кДж · моль$^{-1}$	435,88	443,35	446,9
Нулевая энергия, кДж · моль$^{-1}$	25,9	18,5	15,1
Межъядерное расстояние, нм	0,07414	0,07414	(0,07414)

[а] Данные относятся к водороду нормального изотопного состава (т.е. содержащему 0,0156 ат.% дейтерия, преимущественно в форме HD). Все данные относятся к равновесной при комнатной температуре смеси орто- и пара-форм.
[б] 1 атм = 101,325 кН · м$^{-2}$ = 101,325 кПа.

(т.е. $1/2 + 1/2$), и это состояние трижды вырождено ($2S+1$). Когда два спина протонов антипараллельны, результирующий ядерный спин равен нулю, и это состояние не вырождено. Превращение одного состояния в другое сопряжено с запрещенным триплет-синглетным переходом и протекает медленно, если не ускорено каталитически взаимодействием с твердыми телами или парамагнитными частицами, которые разрывают или ослабляют связь H–H либо делают возможным магнитное возмущение. К типичным катализаторам относятся Pd, Pt, активный оксид Fe_2O_3, NO. Пара-водород (спины антипараллельны) имеет меньшую энергию, и это состояние преобладает при низких температурах. Выше 0 K (100% пара) равновесная концентрация орто-водорода постепенно возрастает до тех пор, пока при температуре выше комнатной не достигается определяемое статистическими весами обоих изомеров соотношение 3 орто: 1 пара, которому отвечает 25% параводорода. Типичные равновесные концентрации пара-водорода составляют 99,8% при 20 K, 65,4% при 60 K, 38,5% при 100 K, 25,7% при 210 K и 25,1% при 273 K (рис. 3.1). Отсюда следует, что вполне возможно получить практически чистый пара-водород, но невозможно получить образец диводорода с содержанием орто-водорода более 75%. В эксперименте наличие о-H_2 и п-H_2 проявляется чередованием интенсивности расположенных последовательно вращательных линий в тонкой

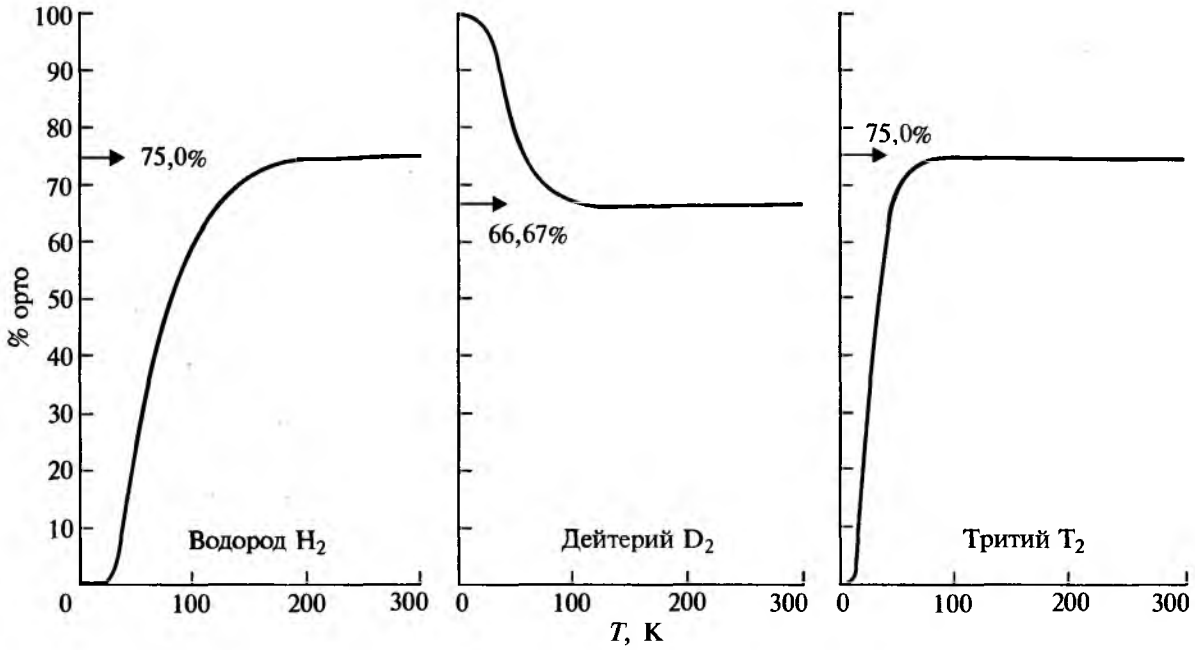


Рис. 3.1. Орто–пара-равновесия для H_2, D_2 и T_2

структуре электронной полосы спектра H_2. Наличием двух форм объясняется также необычная температурная зависимость теплоемкости газообразного водорода.

Такие же квантовые принципы применимы к орто- и пара-дейтерию. Но следует учитывать, что спиновое квантовое число дейтрона равно 1, а не 1/2, как у протона, поэтому система описывается статистикой Бозе–Эйнштейна, а не более знакомой нам статистикой Ферми–Дирака. По этой причине устойчивой низкотемпературной формой является орто-дейтерий, а при высокой температуре статистические веса форм определяет соотношение 6 орто: 3 пара, вследствие чего наиболее высокая равновесная концентрация пара-дейтерия при температурах выше 190 K составляет 33,3% (см. рис. 3.1). Тритий (спин 1/2) напоминает H_2, а не D_2.

Ядерно-спиновая изомерия влияет, хотя и слабо, почти на все физические свойства. Однако теплопроводность пара-водорода более чем на 50% превышает теплопроводность о-H_2, что дает естественную основу для анализа смесей. Температура плавления п-H_2 (содержащего всего 0,21% о-H_2) на 0,15 K ниже, чем для «нормального» H_2 (содержащего 75% о-H_2), и экстраполяция показывает, что температура плавления чистого (т.е. несуществующего) о-H_2 на 0,24 K выше, чем для п-H_2. Аналогичные различия наблюдаются для температур кипения, которые для «нормального» H_2 и о-H_2 составляют соответственно 20,39 и 20,45 K. Для дейтерия имеет место обратное соотношение: о-D_2 плавится на 0,03 K ниже и кипит на 0,04 K ниже чем «нормальный» D_2 (66,7% орто). Для других элементов эти эффекты еще меньше.

3.2.3. Ионизированные формы водорода

В этом разделе кратко рассмотрены протон H^+, гидрид-ион H^-, молекулярный ион H_2^+, трехатомная двухэлектронная частица H_3^+ и недавно открытые кластерные частицы H_n^+ [3, 4].

Энергия ионизации атома водорода высока (1312 кДж · моль$^{-1}$), в этом отношении он напоминает скорее галогены, а не щелочные металлы. После удаления 1*s*-электрона остается «голый» протон с радиусом всего лишь около $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ нм, который не может быть реально существующей химической формой в конденсированной фазе. Однако и в растворах, и в твердых телах хорошо известны продукты его присоединения к другим частицам — H_3O^+, NH_4^+ и т.п. Сродство к протону молекулы воды и энтальпия растворения H^+ в воде (т.е. энтальпия гидратации иона H^+) оценивались многими авторами. Ниже приведены принятые в настоящее время типичные значения этих величин:

$$H^+(г) + H_2O(г) \longrightarrow H_3O^+(г); \quad -\Delta H \approx 710 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$H^+(г) \longrightarrow H_3O^+(aq); \quad -\Delta H \approx 1090 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Отсюда следует, что теплота растворения катиона оксония в воде составляет ~380 кДж · моль$^{-1}$, что находится между рассчитанными значениями для Na^+ (405 кДж · моль$^{-1}$) и K^+ (325 кДж · моль$^{-1}$). Реакции с переносом протона подробно рассматриваются в разд. 3.5.

Атом водорода подобно атомам щелочных металлов (ns^1) и галогенов (ns^2np^5) обладает сродством к электрону, т.е. в следующем процессе выделяется тепло:

$$H(г) + e^- \longrightarrow H^-(г); \quad -\Delta H_{расч} = 72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Это сродство больше, чем для атома Li (57 кДж · моль$^{-1}$), но существенно меньше, чем для атома F (333 кДж · моль$^{-1}$). Гидрид-ион H^- имеет ту же электронную конфигурацию, что и атом гелия, но он намного менее устойчив, так как в нем два электрона должны удерживаться положительным зарядом одного протона. Гидрид-ион поэтому легко деформируем; это свойство составляет характерную черту его структурной химии (см. с. 70).

Частицы H_2^+ и H_3^+ имеют особое значение как модельные системы для теории химической связи. Молекулярный ион H_2^+ содержит два протона и один электрон и очень неустойчив даже в условиях газового разряда при низком давлении. Энергия диссоциации и межъядерное расстояние для этого иона сопоставлены ниже с соответствующими значениями для молекулы H_2 (в скобках):

$\Delta H_{дисс}$ 255 (436) кДж · моль$^{-1}$;

r(H–H) 0,106 (0,0742) нм

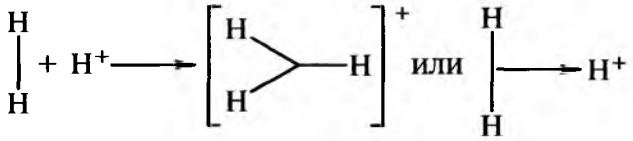
Трехатомный молекулярный ион H_3^+ впервые был обнаружен Дж.Дж. Томсоном в газовом разряде и позднее полностью охарактеризован масс-спектрометрически; относительной атомной массой 3,0235 он явно отличается от HD (3,0219) и трития (3,0160). «Наблюдаемая» трехцентровая двухэлектронная структура с геометрией равностороннего треугольника более устойчива, чем гипотетическая линейная структура. Относительная устойчивость различных частиц характеризуется следующими значениями энтальпии газофазных реакций:

$H + H + H^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 855{,}9$ кДж · моль$^{-1}$

$H_2 + H^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 423{,}8$ кДж · моль$^{-1}$

$H + H_2^+ = H_3^+$; $-\Delta H = 600{,}2$ кДж · моль$^{-1}$

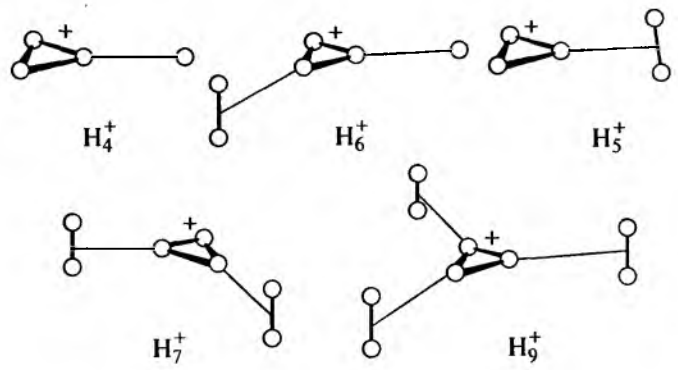
Ион H_3^+ представляет собой простейший возможный пример трехцентровой двухэлектронной связи (см. обсуждение связи в боранах на с. 156), а также модель дигапто-связывания лиганда η^2-H_2 (с. 50–53):



Недавно впервые обнаружено масс-спектрометрически и охарактеризовано семейство ионов H_n^+ с нечетными $n \leq 15$ и четными $n \leq 10$ [3, 4]. Частицы с нечетным числом атомов намного более устойчивы. Это иллюстрируется следующей таблицей, в которой в зависимости от n приведены относительные (по отношению к H_3^+) интенсивности I, наблюдавшиеся в одном из экспериментов с ионным источником высокого давления [3]:

n	1	2	3	4	5	6
$10^4 I$	160	50	**10 000**	4,2	4200	210
n	7	8	9	10	11	
$10^4 I$	3200	7,4	2600	18	34	

Строение частиц H_5^+, H_7^+ и H_9^+ связано со строением H_3^+: молекулы H_2 последовательно присоединяются в вершинах треугольника перпендикулярно к его плоскости; общим признаком H_4^+, H_6^+ и H_8^+ является дополнительный атом H, присоединенный к одной из вершин. Ниже показано несколько типичных структур. Строение высших членов ряда с $n \geq 10$ неизвестно, но возможно, что слабо связанные молекулы H_2 располагаются выше и ниже плоскости H_3^+. При 300 K энтальпии диссоциации H_5^+ (на H_3^+ и H_2) и H_7^+ (на H_5^+ и H_2) составляют соответственно 28 и 13 кДж · моль$^{-1}$ [4].



3.3. Получение, производство и применение [5, 6]

3.3.1. Водород

Водород можно получить при действии воды или разбавленных кислот на электроположительные металлы — щелочные, щелочноземельные, металлы 3-й и 4-й групп, лантаниды. Эти реакции протекают энергично, иногда даже со взрывом. Удобными лабораторными методами служат взаимодействие амальгамы натрия или металлического кальция с водой, а также цинка с соляной (хлороводородной) кислотой. Используют также реакцию алюминия или ферросилиция с водным раствором гидроксида натрия. Для получения небольших количеств водорода удобно использовать гидриды металлов, которые при действии воды выделяют вдвое больше водорода по сравнению с его содержанием в самом гидриде, например:

$$CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Удобным источником водорода (и кислорода) является электролизер с подкисленной водой и платиновыми электродами. При получении водорода в больших количествах очень чистый продукт (> 99,95% H_2) может быть получен электролизом теплого водного раствора гидроксида бария с никелевыми электродами. Этот метод дорог, но становится экономически оправданным в промышленном масштабе, если он сочетается с производством хлора (и щелочи) (см. т. 2, с. 148). В других промышленных процессах используют эндотермическую реакцию водяного пара с углеводородами или коксом:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{1100\ ^\circ C} CO + 3H_2$$

$$C + H_2O \xrightarrow{1000\ ^\circ C} CO + H_2 \quad \text{(водяной газ)}$$

В обоих процессах CO может быть превращен в CO_2 при пропускании потока газов вместе с паром при 400 °C над катализатором — оксидом железа или кобальта, при этом образуется дополнительное количество водорода:

$$CO + H_2O \xrightarrow[\text{катализатор}]{400\ ^\circ C} CO_2 + H_2$$

Эта реакция ($-\Delta G^\circ_{298} = 19{,}9$ кДж · моль$^{-1}$) может также осуществляться в водных растворах кислот при низкой температуре при участии гомогенных катализаторов [7]. Степень дальнейшей очистки

водорода зависит от того, для какой цели он используется.

Промышленное производство водорода более детально рассмотрено в дополнении 3.2. Больше всего водорода расходуется на синтез аммиака (см. с. 395); другие важнейшие направления использования — это каталитическое гидрирование ненасыщенных растительных масел при получении пищевых жиров (маргарина) и крупнотоннажное производство органических химикатов, в частности метанола:

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{\text{кобальтовый}} MeOH$$

(оксосинтез или гидроформилирование). Прямое взаимодействие водорода с хлором — основной

Дополнение 3.2. Промышленное производство водорода

Для получения водорода можно использовать много реакций. Выбор зависит от объемов производства, требуемой чистоты продукта и доступности исходных материалов. Бóльшая часть водорода (~97%), производимого в промышленности, потребляется непосредственно на месте — в синтезе аммиака, на нефтехимических заводах и т.п. В то же время большое количество газа поступает на свободный рынок, например, только в США ежегодно $\sim 6{,}5 \cdot 10^{10}$ м^3 или 5,4 млн т. Небольшие генераторы водорода могут производить 100–4000 м^3 в час, заводы среднего размера — 4000–10 000 м^3 в час, большие заводы — 10^4–10^5 м^3 в час. При крупнотоннажном производстве водорода на химических комбинатах чаще всего используют паровую каталитическую конверсию природного газа или продуктов нефтепереработки. После десульфуризации (чтобы предохранить катализатор от отравления) сырье смешивают с промышленным паром и пропускают над катализатором (основной компонент — никель) при 700–1000 °C, чтобы необратимо превратить его в CO и H_2, например по реакции

$$C_3H_8 + 3H_2O \xrightarrow[\text{катализатор}]{900\ ^\circ C} 3CO + 7H_2$$

Протекают также две обратимые реакции, в результате чего образуется равновесная смесь H_2, CO, CO_2 и H_2O:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

Охлажденная до ~350 °C смесь газов поступает в высокотемпературный каталитический конвертер, где бóльшая часть CO превращается в CO_2 и H_2 по экзотермической реакции с H_2O. Выходящий газ после охлаждения до 200 °C направляют на низкотемпературную конверсию, после которой содержание CO снижается до 0,2 объемн.%. После охлаждения проводят поглощение CO_2 в орошаемом жидкостью абсорбере. Дальнейшее удаление CO и CO_2 до содержания не более 10^{-3}% может быть достигнуто метанированием при 350 °C. Если исходное сырье не содержало азота, чистота продукта на этой стадии составляет ~98%. В качестве альтернативы процессам низкотемпературной конверсии и метанирования можно использовать очистку водорода на молекулярных ситах при высоком давлении. Сита регенерируются адиабатическим снижением давления при обычной температуре, чистота продукта превышает 99,9%.

В настоящее время около 77% водорода получают из газа и нефтепродуктов, 18% — из угля, 4% — электролизом водных растворов, 1% приходится на другие источники. Так, водород в качестве побочного продукта образуется при электролизе рассола на предприятиях, производящих хлор и гидроксид натрия (см. т. 2, с. 148). Соотношение $H_2 : Cl_2 : NaOH$ задано стехиометрией, но именно этим обусловлена экономическая проблема, так как транспортировка больших количеств водорода слишком дорога. Проиллюстрируем масштаб проблемы: мировое производство хлора составляет около 38 млн т в год, что соответствует 1,05 млн т водорода или $1{,}3 \cdot 10^{10}$ м^3. Заводы, специально спроектированные для электролитического получения водорода как целевого продукта, используют стальные ячейки для электролиза и водный раствор гидроксида калия в качестве электролита. Ячейки могут работать при атмосферном давлении (ячейки Ноулса) или при 30 атм (ячейки Лонца).

Когда нужно получать относительно небольшое количество водорода, возможно в отдаленной местности, например на метеорологической станции, можно использовать легко транспортируемые небольшие генераторы водорода производительностью 1–17 м^3 в час. В таких генераторах эквимолярная смесь метанола и воды испаряется и при 400 °C пропускается над катализатором на основе хромитов (хроматов(III)), где она разлагается на водород и монооксид углерода; затем водяной пар реагирует с CO, образуя диоксид углерода и дополнительное количество водорода:

$$MeOH \xrightarrow[\text{катализатор}]{400\ ^\circ C} CO + 2H_2$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Смесь газов проходит далее через диффузионный сепаратор, состоящий из большого числа тонких и тонкостенных трубок, изготовленных из сплава палладия с серебром и плотно вставленных в корпус из нержавеющей стали. Высокая растворимость водорода в палладии хорошо известна (см. т. 2, с. 475), а его сплав с серебром используют для того, чтобы избежать нежелательных изменений размеров трубок при пропускании водорода и тем самым продлить срок службы сепаратора. На выходе из аппарата получают готовый к использованию холодный, чистый и сухой водород.

способ получения хлороводорода (см. т. 2, с. 160); в меньших, но все же существенных количествах водород используется для получения гидридов металлов и комплексных гидридов металлов (см. с. 68). В металлургии водород используют для восстановления оксидов до металлов (например, Mo, W) и создания восстановительной атмосферы. В настоящее время технически и экономически осуществимым становится также прямое восстановление железных руд при производстве стали. В относительно меньших количествах водород расходуется в водородно-кислородных и атомно-водородных горелках для сварки и резки металлов. Жидкий водород используют в пузырьковых камерах при изучении частиц с высокой энергией и как ракетное топливо (окислитель — кислород) при реализации космических программ. Газообразный водород потенциально может в будущем в больших количествах использоваться как топливо в двигателях внутреннего сгорания и в топливных элементах, если когда-нибудь получит развитие пока чисто умозрительная «водородная энергетика» (см. дополнение 3.3).

3.3.2. Дейтерий

Дейтерий всегда получают из тяжелой воды D_2O, которую в настоящее время производят в больших количествах электролитическим обогащением обычной воды [12, 13]. Обогащение характеризуется фактором разделения между газовой и жидкой фазами:

$$s = (H/D)_г/(H/D)_ж$$

Константа равновесия реакции обмена

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2$$

при комнатной температуре близка к 3, и, если бы это был единственный эффект, s был бы равен 3. Однако природа металла, используемого в качестве материала для электродов, влияет на различные электродные процессы, улучшая разделение. В щелочных растворах при использовании многих металлов достигаются значения s в интервале 5,6–7, для платиновых катодов s возрастает до 13,9, для золота — еще выше. Используя большое число ячеек в каскаде и сжигая выделяющуюся смесь H_2/D_2, чтобы пополнять электролит в начальных ячейках каскада, можно в конечном счете достичь любой желаемой степени обогащения. Так, если начинать с обычной воды (0,0156% водорода в виде дейтерия), при $s = 5$ содержание дейтерия достигнет 10% после того, как первоначальный объем воды будет уменьшен в 2400 раз. Сокращение объема в 66 000 и в 130 000 раз потребуется для обогащения до 90% и 99% соответственно. Если фактор разделения равен 10, обогащение до 99% достигается при сокращении объема в ходе электролиза в 22 000 раз. Можно предварительно обогатить электролит до 15% дейтерия посредством химического обмена между H_2S и H_2O. После этого нужно всего лишь 40-кратное сокращение объема, чтобы получить тяжелую воду с содержанием дейтерия 99%. Другие способы обогащения — фракционная перегонка воды (которая при этом обогащается также ^{18}O), термодиффузия газообразного водорода, диффузия H_2/D_2 через палладий — в настоящее время используются редко.

Для определения содержания дейтерия в газообразном водороде или в воде предложено много методов. Для смесей H_2/D_2 можно использовать масс-спектрометрию и измерение теплопроводности в сочетании с газовой хроматографией при 77 K (на оксиде алюминия, активированном хлоридом марганца). Содержание дейтерия в тяжелой воде можно определить, измеряя ее плотность или показатель преломления, а также методом ИК-спектроскопии.

Дейтерий используется главным образом в качестве метки при изучении механизмов реакций и при кинетических исследованиях с целью определения изотопных эффектов [14]. Эти вопросы хорошо и с указанием необходимых ссылок обсуждаются в [Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1, pp. 99–116]. Дейтерированные растворители широко используются в протонном ЯМР, чтобы избежать помех от атомов водорода растворителей, дейтерированные соединения оказываются также полезными при проведении структурных исследований методом нейтронографии.

3.3.3. Тритий [15]

От двух других изотопов водорода тритий отличается своей радиоактивностью, и это сразу же указывает на области его потенциального использования и методы детектирования. Естественное содержание трития — примерно 1 атом на 10^{18} атомов водорода, это результат ядерных реакций, протекающих под действием космических лучей в верхних слоях атмосферы:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{3}_{1}H + {}^{12}_{6}C$$

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{1}H = {}^{3}_{1}H + \text{осколки}$$

$$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H = {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H$$

Дополнение 3.3. Водородная энергетика [6, 8–11]

Растущее осознание того, что мировые запасы угля и нефти конечны, а ядерная энергетика не может обеспечить все наши потребности в энергии, особенно если речь идет о небольших подвижных установках, например автомобилях, привело в последние десятилетия к активному поиску альтернативных решений. Одно из таких решений — это привлекательная во многих отношениях «водородная энергетика», которая подразумевает транспортировку и хранение энергии в виде жидкого или газообразного водорода. Энтузиасты указывают, что такое коренное изменение источника энергии, будучи, очевидно, весьма драматичным, отнюдь не является беспрецедентным и фактически уже случалось дважды на протяжении последних 100 лет. В 1880 г. дрова, служившие до этого времени основным источником энергии, были в значительной степени вытеснены углем, и ныне на них приходится всего ~2% общего мирового расхода энергии. Аналогичным образом в 1960 г. доля нефти в мировом энергетическом балансе превысила долю угля, и теперь на уголь приходится лишь 15% всей расходуемой энергии. (Заметим, однако, что это не означает снижения общего количества потребляемого угля: в 1930 г. оно составляло $14{,}5 \cdot 10^6$ баррелей в день в нефтяном эквиваленте и на него приходилось 75% всей потребляемой энергии, а в 1975 г. добыча угля выросла на 11% и достигла $16{,}2 \cdot 10^6$ баррелей в день, что составляло всего 18% общего мирового потребления энергии, которое само за это время выросло в 4,6 раза.) Не за горами еще одна подобная перемена, так как на ядерную энергию, которой в 1950 г. фактически не существовало как промышленного источника энергии, ныне приходится 16% мирового производства электричества, и ее доля в общем балансе энергии уже превзошла долю угля, а в XXI в. вполне может превзойти и долю нефти. Цель «водородной энергетики» как раз и состоит в том, чтобы превратить эту энергию не в электричество, а в водород; это устранит главный недостаток электричества — невозможность запасать его впрок, а также сократит стоимость передачи энергии.

Технологии для получения водорода в больших количествах путем электролиза и для его хранения уже существуют. Например, гигантские количества жидкого водорода постоянно хранятся в криогенных баках с вакуумной тепловой изоляцией для обеспечения космической программы США. Емкость одного такого бака превышает 3400 м^3. Жидкий водород можно транспортировать по шоссе или железной дороге в цистернах емкостью 75,7 м^3. Можно использовать также подземные хранилища того же типа, что используются в настоящее время для хранения смесей водорода с природным газом, и передавать водород по трубопроводам. В течение многих лет в США и Южной Африке эксплуатировались трубопроводы для передачи водорода на расстояния до 80 км, в Европе — на расстояния до 200 км. Предложены также способы хранения, основанные на использовании металлических сплавов. Например, $LaNi_5$ при комнатной температуре и давлении 2,5 атм поглощает до 7 моль атомов H на моль $LaNi_5$, в единице объема при этом содержится вдвое больше водорода, чем в жидком водороде. Другие подобные системы — это $Mg–MgH_2$, $Mg_2Ni–Mg_2NiH_4$, $Ti–TiH_2$, $TiFe–TiFeH_{1,95}$.

Преимущества водорода как топлива для автомобилей заключаются в большем запасе энергии на единицу веса топлива и в отсутствии вредных выбросов CO, CO_2, NO_x, SO_2, углеводородов, альдегидов и соединений свинца. Продукт сгорания водорода в двигателе представляет собой водяной пар, содержащий лишь следы оксидов азота. Некоторые обычные бензиновые двигатели внутреннего сгорания уже были просто и эффективно модифицированы для работы на водороде. Успешно испытаны также топливные элементы для производства электрической энергии, их коэффициент полезного действия достигал 70%, а для опытных образцов элементов, работающих при высоком давлении, даже 85%

Изучаются также способы неэлектролитического получения водорода. С химической точки зрения проблема состоит в том, как передать нужное количество свободной энергии молекуле воды, чтобы разложить ее. За последние несколько лет найдено около 10 000 таких термохимических циклов для расщепления воды. Большая часть их открыта с помощью компьютеров, хотя знаменательно, что наиболее перспективные из них были открыты, в первую очередь, благодаря интуиции химиков.

Начало, таким образом, положено. Кажется несомненным, что и далее, во всяком случае в течение некоторого времени, в этой области будут проводиться активные исследования, направленные на разработку безопасных и экономически выгодных источников водорода для его широкого использования в энергетике.

После испытаний термоядерного оружия, начатых на атолле Бикини в марте 1954 г., концентрация трития увеличилась в сотни раз, но в настоящее время она упала в результате запрещения испытаний оружия в атмосфере и естественного радиоактивного распада изотопа ($t_{1/2} = 12{,}33$ лет).

Известно много реакций для искусственного получения трития, и в настоящее время он производится в больших масштабах при нейтронном облучения лития, обогащенного ^{6}Li, в ядерном реакторе:

$$^6_3\mathrm{Li} + ^1_0\mathrm{n} = ^4_2\mathrm{He} + ^3_1\mathrm{H}$$

Литий используют в виде сплава с магнием или алюминием, который удерживает в себе много образующегося трития, пока он не высвобождается при растворении облученного сплава в кислоте. Тритий можно также получать при нейтронном облучении обогащенного LiF при 450 °C в вакууме и последующем извлечении его из газообразных продуктов диффузией через палладиевую мембрану. Поскольку тритий в достаточно больших количествах производится для термоядерных устройств и исследований в области получения энергии за счет реакций ядерного синтеза, он теперь недорог и доступен также для мирных

исследований в количествах, измеряемых мегакюри[2]. Наиболее удобный способ хранения газообразного трития состоит в превращении его по реакции с мелко раздробленным ураном в UT_3, из которого он легко высвобождается при нагревании выше 400 °C.

Тритий как радиоактивная метка имеет ряд важных преимуществ, помимо того что он является одним из наименее дорогих радиоизотопов. Как и ^{14}C, это чистый (без γ-излучения) низкоэнергетический β-излучатель. Излучение трития поглощается ~6 мм воздуха или ~6 мкм материала с плотностью 1 г · см$^{-3}$ (например, воды). Поскольку это расстояние обратно пропорционально плотности, оно сокращается до ~1 мкм в фотографической эмульсии ($\rho \approx 3{,}5$ г · см$^{-3}$), что делает тритий идеальным изотопом для авторадиографии высокого разрешения. Более того, тритий имеет очень высокую удельную активность. Масса трития, эквивалентная активности 1 Ки, равна всего 0,103 мг, и 1 ммоль T_2 имеет активность 58,25 Ки [1 Ки (кюри) = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ Бк (беккерель); 1 Бк = 1 с$^{-1}$]. Тритий — это один из наименее токсичных радиоизотопов, и защиты от него не требуется; однако должны быть приняты меры предосторожности против его попадания внутрь, и никакие работы с тритием не должны проводиться без установленного законом разрешения и необходимого радиохимического оборудования.

Тритий широко используют в гидрологии, чтобы следить за движением грунтовых вод и определять возраст различных водных масс. Его применяли при изучении адсорбции водорода на никелевом катализаторе для гидрирования этилена и самого процесса гидрирования, а также при изучении поглощения (абсорбции) водорода различными металлами. Авторадиографию широко используют для изучения распределения трития в многофазных сплавах, хотя при этом надо позаботиться о внесении поправки на почернение эмульсии за счет выделяемого образцом газообразного трития. Все чаще тритий применяют как метку при изучении механизмов реакций и их кинетики, а также в исследованиях по гомогенному катализу.

Получение меченых тритием органических соединений сильно упростилось, после того как К. Вильцбах в 1956 г. открыл, что тритий может быть введен в состав соединения просто при его выдерживании в газообразном тритии в течение нескольких дней или недель, так как β-излучение индуцирует реакции обмена между атомами водорода в соединении и тритием. Избыток газа можно затем использовать повторно, а тритированное соединение очистить хроматографически. Другой широко используемый общий метод состоит в каталитическом обмене в растворе с использованием тритированного раствора или газообразного трития. Этот метод отличается высоким радиохимическим выходом и пригоден при рутинном производстве соединений трития с высокой удельной активностью (> 50 мКи · ммоль$^{-1}$). Например, хотя ионы аммония относительно медленно обмениваются с D_2O, равновесие при обмене с тритием устанавливается практически мгновенно. Тритированные соли аммония поэтому могут быть легко приготовлены растворением соли в тритированной воде с последующим удалением воды испарением:

$$(NH_4)_2SO_4 + HTO \rightleftharpoons (NH_3T)_2SO_4 + H_2O \text{ и т.д.}$$

Для обмена с нелабильными атомами водорода в органических соединениях нужно использовать кислотно-основной катализ (или другие каталитические переносчики водорода, например палладий или платину). Этот метод обычно дает тритированные продукты с удельной активностью почти в 1000 раз больше, чем метод Вильцбаха, кроме того, он требует меньше времени (2–12 ч), а очистка продукта при его использовании упрощается.

Если требуются соединения, меченые каким-то специальным образом, может оказаться необходимым прямой химический синтез. При этом используют обычную технику препаративной химии, модифицированную для работы с небольшим количеством радиоактивных материалов. Исходным веществом служит газообразный тритий, изотопная чистота которого может превышать 98%. Тритированная вода может быть приготовлена каталитическим окислением трития над палладием или при восстановлении оксида металла:

$$2T_2 + O_2 \xrightarrow{Pd} 2T_2O$$

$$T_2 + CuO \longrightarrow T_2O + Cu$$

Заметим, однако, что чистую тритированную воду практически никогда не используют, так как 1 мл ее содержит 2650 Ки; она сама себя облучает со скоростью $6 \cdot 10^{17}$ эВ · мл$^{-1}$ · с$^{-1}$ (~10^9 рад · сут$^{-1}$), испытывает быстрый авторадиолиз и вызывает значительное радиационное повреждение растворенных в ней веществ. В химических синтезах и при реакциях обмена обычно достаточно использовать

[2] См. также с. 25–26 о влиянии производства трития на атомную массу доступного в продаже лития в некоторых странах.

воду с содержанием трития 1% (580 мКи · ммоль$^{-1}$), чтобы получить соединение с удельной активностью по меньшей мере 100 мКи · ммоль$^{-1}$. Другие удобные реагенты для синтеза — это NaT, $LiAlH_3T$, $NaBH_3T$, $NaBT_4$, B_2T_6 и тритированные реактивы Гриньяра. Типичные препаративные реакции таковы:

$$LiH + T_2 \xrightarrow{350\,^\circ C} LiT + HT$$

$$LiBH_4 + T_2 \xrightarrow{200\,^\circ C} LiBH_3T + HT$$

$$4LiT + AlBr_3 \xrightarrow{\text{эфир}} LiAlT_4 + 3LiBr$$

$$B_2H_2 + T_2 \xrightarrow{55\,^\circ C} B_2H_5T + HT$$

$$3NaBT_4 + 4BF_3 \cdot OEt_2 \longrightarrow 2B_2T_6 + 3NaBF_4$$

$$3T_2O(г) + P(CN)_3 \longrightarrow 3TCN + T_3PO_3$$

$$2AgCl + T_2 \xrightarrow{700\,^\circ C} 2TCl + 2Ag$$

$$Br_2 + T_2 \xrightarrow{\text{УФ}} 2TBr$$

$$P(\text{красн.}) + I_2 + HTO \longrightarrow TI + HI + \ldots$$

$$NH_3 + T_2 \longrightarrow NH_2T + TH$$

$$Mg_3N_2 + 6T_2O \xrightarrow{100\,^\circ C} 2NT_3 + 3Mg(OT)_2$$

$$M + \frac{x}{2}T_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} MT_x$$

Описано [16] приготовление и использование $LiEt_3BT$ и $LiAlT_4$ с максимальной удельной активностью (57,5 мКи · ммоль$^{-1}$).

3.4. Химические свойства

Водород представляет собой бесцветный газ без вкуса и запаха, почти нерастворимый в жидких растворителях. Химически при комнатной температуре он относительно инертен, хотя со фтором соединяется даже в темноте и легко восстанавливает водные растворы хлорида палладия(II):

$$PdCl_2(aq) + H_2 \longrightarrow Pd(тв) + 2HCl(aq)$$

Эту реакцию можно использовать как чувствительный тест на присутствие водорода. При более высоких температурах водород энергично, иногда даже со взрывом, реагирует со многими металлами и неметаллами, образуя соответствующие гидриды. Водород можно также активировать фотохимически, гетерогенными катализаторами (никель Ренея, Pd, Pt и др.) или с помощью гомогенных катализаторов гидрирования. В промышленном масштабе осуществляют каталитическое гидрирование многих органических соединений и гидроформилирование олефинов в альдегиды и спирты при высокой температуре и давлении (см. т. 2, с. 464) с использованием соединений кобальта как катализаторов:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 + CO \longrightarrow RCH_2CH_2CHO$$

$$RCH_2CH_2CHO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CH_2OH$$

Еще более эффективен как катализатор гомогенного гидрирования комплекс $[RhCl(PPh_3)_3]$, позволяющий в бензольном растворе быстро восстанавливать алкены, алкины и другие ненасыщенные соединения при 25 °C и давлении 1 атм (см. т. 2, с. 459). Другой пример — процесс Габера, в котором для прямого синтеза аммиака из азота и водорода при высоких давлении и температуре используются катализаторы на основе металлического железа (см. с. 395).

Атом водорода имеет уникальную электронную конфигурацию $1s^1$, в соответствии с которой он может или присоединить электрон и образовать H^- с конфигурацией гелия $1s^2$, или отдать электрон и превратиться в протон H^+ (см. с. 43). Таким образом возникает поверхностное сходство как с галогенами, атомы которых могут присоединять электрон, приобретая конфигурацию инертного газа ns^2np^6, так и с щелочными металлами, которые могут терять электрон и переходить в M^+ (ns^2np^6). Однако, поскольку водород не имеет других электронов, он существенно отличается от каждой из этих групп, что оправдывает его помещение вне каждой из них. Например, протон настолько мал ($r \approx 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ нм по сравнению с обычными размерами атомов и ионов ~0,050–0,220 нм), что он не может существовать в конденсированных системах, не присоединившись к другому атому или молекуле. Перенос протона между химическими частицами составляет основу всех кислотно-основных явлений (см. разд. 3.5). Атом водорода также часто находится в тесной ассоциации с двумя другими атомами, образуя вместе с ними линейную группу; этот особенно важный тип взаимодействия называется водородной связью (см. разд. 3.6). Отметим еще присущую не только водороду, но являющуюся одним из его наиболее

характерных свойств способность проникать в металлы с образованием нестехиометрических гидридов, а также наличие во многих его соединениях нелинейных водородных мостиков. Эти свойства подробно обсуждаются в разд. 3.7 в связи с общей классификацией гидридов элементов. Вода как наиболее важное соединение водорода детально рассматривается на с. 577–588 в главе, посвященной кислороду.

3.4.1. Координационная химия водорода

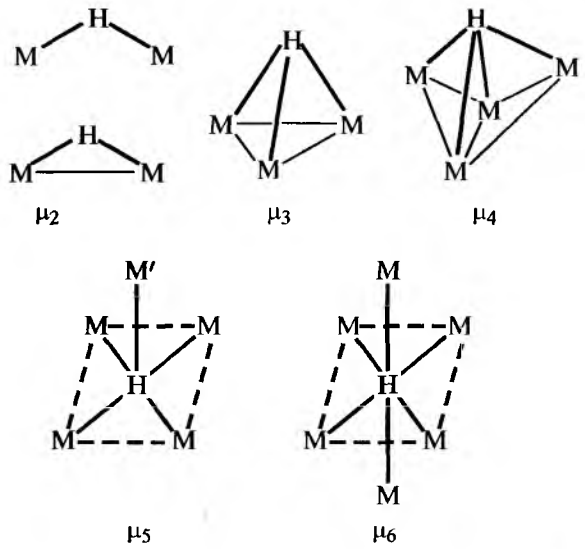
Вероятно, наиболее волнующим событием последнего времени в химии водорода стало открытие способности молекулы водорода выступать в полигидридах переходных металлов в роли дигаптолиганда η^2-H_2 (см. ниже). Даже сам атом водорода может, оказывается, образовывать соединения, в которых его координационное число (КЧ) равно не только 1 (как можно ожидать), но также 2, 3, 4, 5 и даже 6. Так возник богатый и неожиданно разнообразный раздел координационной химии. Мы рассмотрим сначала атом водорода, а затем молекулу H_2.

Чаще всего КЧ водорода равно 1, как в HCl, H_2S, PH_3, CH_4 и в большинстве других ковалентных гидридов и органических соединений. Различные способы образования мостиковых связей, в которых атом водорода имеет более высокие КЧ, показаны схематически на этой странице. В этих структурах M — это обычно переходный металл, но один или несколько из атомов M, особенно в случае μ_2- и иногда при μ_3-координации, может быть представлен элементом главных групп, например B, Al, C, Si, N и др. Типичные примеры приведены в табл. 3.3 [17–19]. Более полное обсуждение и необходимые ссылки даны в последующих главах при рассмотрении химии отдельных элементов.

Решающим экспериментом, наведшим на мысль, что молекула H_2 в комплексах с переходными металлами может выступать в роли дигапто-лиганда, явилось обнаружение [20] у растворенных в толуоле темно-пурпурных координационно ненасыщенных 16-электронных комплексов $[Mo(CO)_3(PCy_3)_2]$ и $[W(CO)_3(PCy_3)_2]$ (где Cy — циклогексил) способности легко реагировать с H_2 (1 атм) при низких температурах. В результате этого процесса с выходом 85–95% осаждались желтые кристаллы состава $[M(CO)_3H_2(PCy_3)_2]$. Водород мог быть полностью удален из раствора при комнатной температуре частичным откачиванием или продуванием аргона.

Таблица 3.3. Стереохимия водорода

КЧ	Примеры
1	HCl, H_2S, PH_3, NH_4^+, BH_4^- и т.д.; $[HMn(CO)_5]$, $[H_2Fe(CO)_4]$, $[H_3Ta(C_5H_5)_2]$, $[H_4Cr(dmpe)_2]$, $[CoH_5]^{4-}$, $[H_6W(PR_3)_3]$, $[\{H_7Re(PR_3)_2\}_2Ag]^+$, $[H_8Re(PR_3)_3]^-$, $[ReH_9]^{2-}$
2	B_2H_6, $[Me_2NAlH_2]_3$, $[H_3BHCu(PMePh_2)_3]$, *нидо*-$Ir(B_5H_8)(CO)(PPh_3)_2]$, $[(CO)_5WHW(CO)_5]^-$, $[(C_5Me_5)Ir(\mu_2\text{-}H)_3Ir(C_5Me_5)]$
3	*клозо*-$[B_6H_6(\mu_3\text{-}H)]^-$, $[(\mu_3\text{-}H)Rh_3(C_5H_5)_4]$, $[(\mu_3\text{-}H)_4Co_4(C_5H_5)_4]$
4	$[(\mu_4\text{-}H)Ru_8(CO)_{21}H]^{2-}$
5	β-$Mg_2NiH_4(d_4)$ (1 «ковалентная» связь Ni—D 0,149 нм и 4 «ионных» связи Mg—D 0,230 нм)
6	$[HNb_6I_{11}]$, $[HRu_6(CO)_{18}]^-$, $[HCo_6(CO)_{15}]^-$, $[(\mu_6\text{-}H)_2Ni_{12}(CO)_{21}]^{2-}$, $[(\mu_6\text{-}H)Ni_{12}(CO)_{21}]^{3-}$



Окончательное подтверждение того, что эти комплексы действительно содержат η^2-H_2, было получено при рентгеноструктурном и нейтронографическом исследованиях при −100 °C их аналога с триизопропилфосфином вместо PCy_3, которые подтвердили «боковую» координацию молекулы H_2, как это показано на рис. 3.2 [21]. Впоследствии были синтезированы и детально изучены многие другие подобные соединения. Этой теме посвящены хорошие обзоры [22–24].

Существует два общих пути синтеза обсуждаемых здесь комплексов. Первый состоит в прямом введении молекулярного водорода или на незанятое координационное место в 16-электронном комплексе (как рассмотрено выше), или при замещении лиганда, например CO, Cl^-, H_2O, в координационной сфере 18-электронного комплекса. В последнем случае для облегчения реакции замещения может потребоваться облучение ультрафиолетом. Типичные примеры таковы:

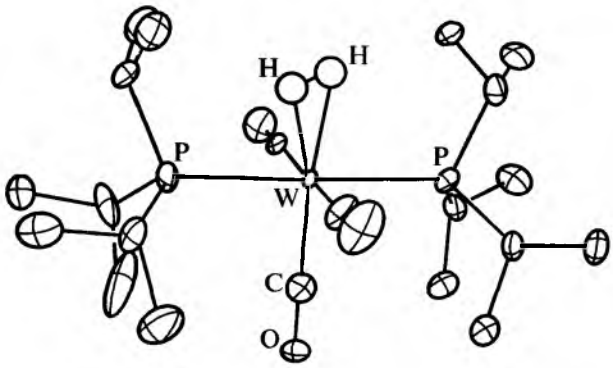


Рис. 3.2. Геометрия *ос-транс*-$[W(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)(PPr^i_3)_2]$ по данным рентгеноструктурного анализа и нейтронографии: r(H–H) = 0,084 нм (ср. с 0,07414 нм для свободной молекулы H_2), r(W–H) = 0,175 нм. Колебательная ИК-спектроскопия дает ν(H–H) = 2690 $см^{-1}$ по сравнению с 4159 $см^{-1}$ для свободной молекулы H_2 (по данным спектроскопии КР)

$$[W(CO)_3(PPr^i_3)_2] + H_2 \longrightarrow [W(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)(PPr^i_3)_2]$$

$$[FeClH(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2] + H_2 + NaBPh_4 \longrightarrow [FeH(\eta^2\text{-}H_2)(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2]^+ + BPh_4^- + NaCl$$

$$\textit{транс}\text{-}[IrH(H_2O)(PPh_3)_2(Bq)]^+ + H_2 \longrightarrow \textit{транс}\text{-}[IrH(\eta^2\text{-}H_2)(PPh_3)_2(Bq)]^+$$

$$[Cr(CO)_6] + H_2 \xrightarrow[Xe(ж)]{h\nu} [Cr(CO)_5(\eta^2\text{-}H_2)] + CO$$

$$Co(CO)_3(NO) + H_2 \xrightarrow[Xe(ж)]{h\nu} [Co(CO)_2(\eta^2\text{-}H_2)(NO)] + CO$$

Второй общий метод состоит в протонировании полигидридного комплекса сильной кислотой, например $HBF_4 \cdot Et_2O$. Ниже приведены типичные примеры с участием d^2-, d^4-, d^6- и d^8-комплексов:

(d^2) $[MoH_4(dppe)_2] + 2H^+ \longrightarrow [MoH_4(\eta^2\text{-}H_2)(dppe)_2]^{2+}$

(d^4) $[IrH_5(PCy_3)_2] \underset{NEt_3}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} [IrH_2(\eta^2\text{-}H_2)_2(PCy_3)_2]^+$

(d^6) $[RuH_2(dppe)_2] + H^+ \longrightarrow [RuH(\eta^2\text{-}H_2)(dppe)_2]^+$

(d^8) $[RhH\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}] + H^+ \longrightarrow [Rh(\eta^2\text{-}H_2)\{P(CH_2CH_2PPh_2)_3\}]^+$

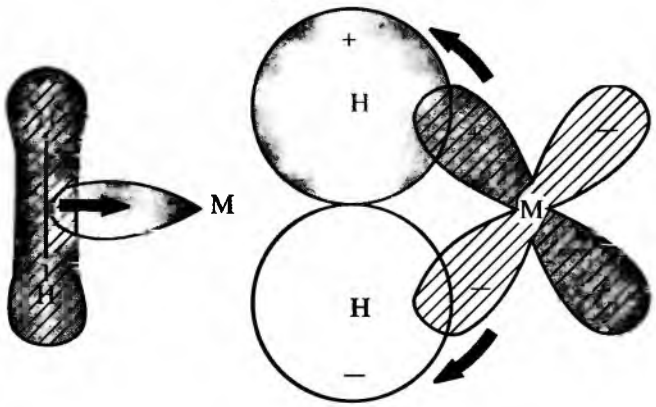
Известен даже один редкий пример использования для этой цели полигидрида d^0-металла [25]:

(d^0) $[ReH_7(PCy_3)_2] \underset{NEt_3}{\overset{H^+(-80°C)}{\rightleftharpoons}} [ReH_{8-2x}(\eta^2\text{-}H_2)_x(PCy_3)_2]^+$

При использовании дейтерокислот образуются комплексы η^2-HD; они особенно полезны тем, что позволяют судить о сохранении связи H–H в координированном лиганде по триплету с относительными интенсивностями 1 : 1 : 1 в спектре ПМР (сигнал протона расщепляется при спин-спиновом взимодействии с дейтерием, ядерный спин которого равен 1).

Устойчивость η^2-H_2-комплексов изменяется в широких пределах — некоторые из них можно наблюдать только при низких температурах и в условиях матричной изоляции, другие относительно устойчивы даже при комнатной температуре и выше. Устойчивость зависит от электронной конфигурации центрального атома металла, электронного и пространственного строения других лигандов, общего заряда комплекса, агрегатного состояния и, конечно, от температуры. Бóльшая часть η^2-H_2-комплексов содержит переходные металлы 6–8-й групп в степенях окисления, формально отвечающих электронной конфигурации d^6. Комплексы η^2-H_2 с переходными металлами 3-й или 4-й группы пока неизвестны, хотя уже получены комплексы металлов 5-й группы, например d^4-комплексы $[V(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)]$ [26] и $[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)]$ [27]. В пределах конкретной группы первый и второй члены легче образуют η^2-H_2-комплексы, тогда как третий член более склонен к образованию полигидридных форм, например $[Fe(H)_2(\eta^2\text{-}H_2)(PEtPh_2)_3]$ и $[Ru(H)_2(\eta^2\text{-}H_2)(PPh_3)_3]$, но $[Os(H)_4(P(o\text{-}tol)_3)_3]$ [28]. Устойчивость также повышается при увеличении общего катионного заряда η^2-H_2-комплексов (вспомните, что протонирование — это общий способ их получения). В таких случаях, однако, устойчивость соединения зависит от присутствия не склонного к координации аниона, например BF_4^-, так как иначе возможно разложение соединения вследствие вытеснения слабо удерживаемого η^2-H_2. Хорошо известны также нейтральные комплексы обсуждаемого типа, но нет ни одного примера анионного η^2-H_2-комплекса.

Бóльшую часть наблюдаемых фактов можно понять, опираясь на схему связывания, которая предполагает передачу электронной плотности от σ-связи молекулы H_2 на вакантную гибридную орбиталь металла и одновременно некоторый обратный ее перенос от занятой d-орбитали металла на разрыхляющую σ*-орбиталь H_2 (см. рис. 3.3). Это



а *б*

Рис. 3.3. Схематическое изображение двух компонент связи η^2-H_2 — металл: *а* — перенос электронов связывающей σ-орбитали H_2 (заштрихована) на вакантную гибридную орбиталь M; *б* — обратный π-дативный перенос с заполненной *d*-орбитали (или гибридной) M на вакантную разрыхляющую σ-орбиталь H_2

напоминает связывание в хорошо известных комплексах металл–алкен (которые обсуждаются на с. 271, т. 2), но с двумя существенными отличиями: а) электронная плотность, переносимая с лиганда H_2, находится на орбитали, обеспечивающей одинарную σ-связь, тогда как в случае алкенов, например $H_2C{=}CH_2$, речь идет о π-составляющей двойной связи; б) разрыхляющая орбиталь молекулы H_2, выступающая в роли акцептора обратного переноса электронной плотности, имеет σ*-симметрию, а не π*, как в алкенах. Из этого описания становится ясно, что общий положительный заряд на центральном атоме металла способствует прямому переносу электронной плотности с образованием трехцентровой связи H>M<H, но ослабляет обратный дативный перенос. И наоборот, можно ожидать, что общий отрицательный заряд усиливает обратный дативный перенос на разрыхляющую σ*-орбиталь, что приводит к разрыву одинарной связи в H_2 и образованию двух новых гидридных связей M–H. Приведенная схема согласуется также с наблюдаемым увеличением расстояния H–H в η^2-H_2-комплексах до 0,084–0,090 нм (по сравнению с 0,074 нм в свободной молекуле H_2) и с понижением частоты колебаний ν(H–H) с 4159 $см^{-1}$ для свободной молекулы H_2 до 2650–3250 $см^{-1}$.

Очевидно, между двумя способами координации — $\{M(\eta^2\text{-}H_2)\}$ и $\{M(H)_2\}$ — в термодинамическом смысле различие очень невелико. Действительно, недавно были обнаружены [27, 29, 30] примеры равновесия между двумя этими формами:

$$[Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(\eta^2\text{-}H_2)] \underset{}{\overset{-78\div+25^\circ C}{\rightleftharpoons}} [Nb(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_3(H)_2]$$

$$[Re(CO)(\eta^2\text{-}H_2)(H)_2(PMe_2Ph)_3]^+ \overset{-85\div-65^\circ C}{\rightleftharpoons} [Re(CO)(H)_4(PMe_2Ph)_3]^+$$

$$[Ru(\eta^2\text{-}H_2)(\eta^2\text{-}O_2CCF_3)(PCy_3)_2] \underset{\text{комн. темп.}}{\overset{\text{гексан,}}{\rightleftharpoons}} [Ru(H)_2(\eta^2\text{-}O_2CCF_3)(PCy_3)_2]$$

В системе с ниобием [27] форма $(\eta^2\text{-}H_2)$ чуть-чуть более устойчива, и $\Delta H = 2{,}0$ кДж · $моль^{-1}$, тогда как в системе с рением [29] более устойчива тетрагидридо-форма, $-\Delta G_{208} = 2{,}5$ кДж · $моль^{-1}$ и $-\Delta H = 4{,}6$ кДж · $моль^{-1}$.

В некотором смысле образование η^2-H_2-комплексов можно рассматривать как промежуточную стадию окислительного присоединения молекулы H_2 с образованием двух связей M–H, и такие комплексы могут служить моделью процессов хемосорбции водорода и каталитического гидрирования с участием гидридов металлов [31]. Действительно, иногда наблюдаются промежуточные случаи между способами координации η^2-H_2 и $(\sigma\text{-}H)_2$, как в случае комплекса $[ReH_7(P(n\text{-tol})_3)_2]$, для которого методом нейтронографии [32] установлено одно расстояние H···H 0,1377(7) нм, тогда как все остальные расстояния H···H превышают 0,174 нм. (Расстояние 0,1377 нм находится между типичным значением для η^2-H_2 ~0,080 нм и значениями более ~0,160 нм, отвечающими классическим гидридо-комплексам.) Аналогичным образом спектры ЯМР некоторых из триводородных комплексов, например $[Ir(\eta^5\text{-}C_5H_5)H_3(PMe_3)]$ [33], указывают на наличие изогнутого (или, возможно, треугольного) лиганда η^3-H_3, координированного «боком» подобно аллильной группе (см. т. 2, с. 273–275).

Обсуждалась также возможность «концевой» координации η^1-H_2. Например, осаждение атомов Pd при 12 K на криптоновой матрице, допированной H_2, по-видимому, приводит к формам $Pd(\eta^1\text{-}H_2)$ и $Pd(\eta^2\text{-}H_2)$, тогда как на матрице Xe/H_2 получен только $Pd(\eta^2\text{-}H_2)$ [34]. Комплекс $[ReCl(H_2)(PMePh_2)_4]$, по-видимому, содержит асимметрично связанный лиганд, которым вполне может быть $(\eta^1\text{-}H_2)$ [35].

Синтезировано уже около сотни η^2-H_2-комплексов, кристаллическая и молекулярная структура нескольких комплексов изучена методами рентгеноструктурного анализа и нейтронограф-

фии. Некоторые из них относятся к биядерным, например гомобиметаллический комплекс $[(P{-}N)(\eta^2\text{-}\mathbf{H}_2)\mathbf{Ru}(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}H)\mathbf{Ru}(H)(PPh_3)_2]$ [36] и гетеробиметаллический катион $[(PPh_3)_2H\mathbf{Re}(\mu\text{-}H)\cdot(\mu\text{-}Cl)_2(\mu\text{-}CO)\mathbf{Ru}(\eta^2\text{-}\mathbf{H}_2)(PPh_3)_2]^+$ [37].

Координационная химия водорода продолжает оставаться предметом интенсивного изучения, и в этой области постоянно появляются новые публикации.

3.5. Протонные кислоты и основания

Многие содержащие водород соединения способны передавать протон растворителю, например воде, т.е. ведут себя как кислоты. Вода сама в малой степени диссоциирована в результате автопротолиза; обычно этот процесс формально представляют равновесием

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

хотя следует помнить, что оба иона сольватированы и время, которое протон проводит в тесной ассоциации с какой-либо одной молекулой воды, составляет в среднем всего лишь около 10^{-13} с (см. также с. 586–588 о структурных исследованиях ионов $[H(OH_2)_n]^+$ с $n = 1$–6). В зависимости от того, на каком аспекте процесса ставится акцент, частицу $H_3O^+(aq)$ можно назвать ионом оксония, ионом водорода или просто сольватированным (гидратированным) протоном. Константа равновесия автопротолиза равна

$$K_1 = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O]^2$$

и так как концентрация воды практически постоянна, ионное произведение воды может быть записано в виде[3)]

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Величина K_w зависит от температуры и равна $0{,}69 \cdot 10^{-14}$ при 0 °C, $1{,}00 \cdot 10^{-14}$ при 25 °C и $47{,}6 \cdot 10^{-14}$ при 100 °C. Отсюда следует, что концентрация иона водорода в чистой воде при 25 °C равна 10^{-7} моль · л$^{-1}$. Кислоты повышают эту концентрацию из-за протекания реакции

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Нужно понять, что все частицы находятся в водном растворе, т.е. гидратированы, а символ HA означает лишь то, что данная частица может быть донором протона: в этой роли может выступать нейтральная молекула (например, H_2S), анион (например, $H_2PO_4^-$) или катион (например, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$). Концентрацию иона водорода обычно выражают через величину pH (см. дополнение 3.4). В разбавленном растворе концентрация молекул воды постоянна и при 25 °C равна 55,345 моль · л$^{-1}$, поэтому диссоциацию кислоты часто записывают как

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA]$$

Константу кислотности K_a можно также выразить, используя соотношение

$$pK_a = -\lg K_a$$

Отсюда, учитывая, что $K_a = 55{,}345\ K$, получим

$$pK_a = pK - 1{,}734$$

Стандартная свободная энергия диссоциации определяется соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2{,}3026\ RT \lg K$$

и при 25 °C для этой величины можно записать

$$\Delta G^\circ_{298,15} = 5{,}708\ pK = 5{,}708(pK_a + 1{,}734)\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

За дальнейшими подробностями, касающимися ионизации слабых кислот и оснований, включая теорию индикаторов, буферных растворов и титрования кислот и щелочей, следует обратиться к учебникам аналитической химии [39–41].

Давно замечены определенные закономерности в изменении силы кислот — как бинарных гидридов, так и оксокислот [38]. Значения pK_a для некоторых бинарных соединений водорода в табл. 3.4 показывают, что сила кислот возрастает при увеличении атомного номера (как при движении по горизонтали вдоль периода, так и сверху вниз по вертикали в группе). Известны попытки хотя бы качественно интерпретировать эти закономерности, но ситуация не так проста. Повышение кислотности

[3)] Константы равновесия — величины безразмерные, однако их численные значения зависят от выбора единиц для выражения концентраций или давления (а точнее — от выбора стандартных состояний, которые, в свою очередь, определяются выбором указанных единиц). В данной книге подразумевается, что концентрации выражены в моль · л$^{-1}$, а давление — в атм; там, где это правило не соблюдается, выбранные единицы указаны в скобках. — *Прим. перев.*

Дополнение 3.4. Концепция pH

Повсеместно используемая в настоящее время мера концентрации ионов водорода

$$pH = -\lg [H^+]$$

была впервые предложена в 1909 г. датским биохимиком С. Сёренсеном во время его работы на пивоваренном заводе в Карлсберге [Biochem. Z., **21**, 131 (1909)]. Символ pH происходит от французского *puissance d'hydrogéne* (водородный показатель) и относится к показателю степени в выражении $[H^+] = 10^{-pH}$. Концентрация ионов водорода 10^{-7} моль · л$^{-1}$ обозначается, таким образом, записью pH 7, кислые растворы с более высокой концентрацией ионов водорода характеризуются более низкими значениями pH. Например, раствор сильной одноосновной кислоты с концентрацией 1 ммоль · л$^{-1}$ имеет pH 3, тогда как раствор сильной щелочи с той же самой концентрацией имеет pH 11, так как $[H_3O^+] = 10^{-14}/[OH^-] = 10^{-11}$.

К сожалению, дать определение pH намного проще, чем измерить эту величину, несмотря на наличие в продаже инструментов, предназначенных именно для измерения pH. В большинстве из них используется электрохимическая ячейка типа

стеклянный электрод|испытуемый раствор |3,5 M KCl(aq)|Hg_2Cl_2|Hg

Если принять, что стеклянный электрод ведет себя как идеальный водородный электрод, электродвижущая сила такой ячейки E зависит, помимо прочего, от величины потенциала на границе жидкость–жидкость E_j и коэффициентов активности γ ионов:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{Cl} [Cl^-] + E_j - \frac{RT}{F} \ln \gamma_H [H^+]$$

Поэтому pH при использовании любого из существующих национальных стандартов измеряется как не имеющая простого смысла операционная величина, определяемая уравнением

$$pH(X) = pH(S) + \frac{(E_X - E_S)F}{RT \ln 10}$$

где pH(S) — величина, *приписываемая* некоторому стандартному буферному раствору, например тому, который поставляется вместе с pH-метром.

Только в случае разбавленных (< 0,1 моль · л$^{-1}$) и не слишком кислых или щелочных ($2 < pH < 10$) водных растворов выполняется соотношение

$$pH(X) = -\lg [H^+] \gamma_\pm \pm 0{,}02$$

где $\gamma_\pm$ — средний ионный коэффициент активности 1–1-валентного электролита, определяемый по выражению

$$-\lg \gamma_\pm = AI^{1/2}(1 + I)^{-1/2}$$

где I — ионная сила раствора, A — зависящая от температуры константа, равная 0,511 моль$^{-1/2}$ при 25 °C и 0,501 моль$^{-1/2}$ при 15 °C. Из сказанного ясно, что неразумно напрямую связывать показание pH-метра с величиной pH, если только речь не идет об очень строго контролируемых условиях, и еще менее разумно связывать это показание с действительной концентрацией ионов водорода в растворе. О проблеме измерения pH см. [Pure Appl. Chem., **57**, 531–542 (1985)] (определение шкалы pH, стандартные значения, измерение pH и соответствующая терминология); а также [C&E News, Oct. 20, 1997, p. 6].

при движении по периодической таблице слева направо можно приписать увеличению электроотрицательности элемента, что способствует отрыву протона, но в пределах группы это не является доминирующим фактором, так как изменение кислотности происходит в противоположном направлении. Преобладающий фактор здесь — ослабление прочности связи при увеличении атомного номера, большую роль играют также энтропии сольватации. Вероятно, нужно подчеркнуть, что термодинамические расчеты не «объясняют» наблюдаемые изменения силы кислот, они просто распределяют общие изменения ΔG, ΔH и ΔS на различные воображаемые стадии — энергии разрыва связи, энергии ионизации или присоединения электрона, теплоты и энтропии гидратации и т.п. Все эти величины определяются эмпирически, и их трудно рассчитать *ab initio*.

Таблица 3.4. Приблизительные значения pK_a для простых гидридов

CH_4	46	NH_3	35	OH_2	16	FH	3
		PH_3	27	SH_2	7	ClH	−7
				SeH_2	4	BrH	−9
				TeH_2	3	IH	−10

Наблюдаемые закономерные изменения силы оксокислот были сформулированы Л. Полингом в виде двух правил:

1) последовательные константы диссоциации многоосновных моноядерных кислот уменьшаются приблизительно в соотношении $1 : 10^{-5} : 10^{-10} : \ldots$;
2) первая константа ионизации кислот с общей формулой $XO_m(OH)_n$ существенно зависит от

m, но почти не зависит от n и X, и имеет значения $\leq 10^{-8}$, $\sim 10^{-2}$, $\sim 10^{3}$ и $> 10^{8}$ для $m = 0$, 1, 2 и 3 соответственно.

В качестве иллюстрации первого правила приведем данные для H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$pK_1 = 2{,}15$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}31 \cdot 10^{-8}$$

$$pK_2 = 7{,}20$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}22 \cdot 10^{-13}$$

$$pK_2 = 12{,}37$$

Уменьшения последовательных значений pK_a следовало ожидать, так как протон отрывается от аниона с возрастающим отрицательным зарядом, но почти постоянному и равному 10^5 коэффициенту уменьшения констант равновесия трудно дать количественное объяснение.

Второе правило иллюстрируют данные табл. 3.5. Качественно оно объясняется тем, что отрицательный заряд аниона распределяется по всем атомам кислорода, вследствие чего увеличение их числа уменьшает электростатическую энергию притяжения протона и облегчает ионизацию. В связи с этим можно ожидать еще более сильного эффекта для одноатомных анионов (например, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}), так как притяжение протонов к этим двухзарядным анионам очень велико, а константы кислотной диссоциации (SH^-, SeH^- и TeH^-) соответственно малы. Этот эффект действительно наблюдается, и отношение первой и второй констант диссоциации составляет в этом случае $\sim 10^8$, а не 10^5 (табл. 3.6).

Поведение би- и полиядерных оксокислот также согласуется с приведенной интерпретацией. Так, последовательные значения pK_a для дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ составляют 1,5, 2,4, 6,6 и 9,2; всего лишь 10-кратное уменьшение константы диссоциации при переходе от первой ступени ко второй (вместо уменьшения в 10^5 раз) связано с тем, что первый и второй протон отщепляются от двух различных групп PO_4. Третья константа ионизации, однако, примерно в 10^5 раз меньше, чем первая, а отношение средних значений двух первых и двух последних констант равно $\sim 5 \cdot 10^5$.

Другое явление, тесно связанное с кислотно-основными равновесиями, — это так называемый гидролиз катионов металлов в водном растворе, который, вероятно, лучше рассматривать как протолиз гидратированного катиона, например:

«гидролиз»:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)]^{2+} + H^+$$

Таблица 3.5. Значения pK_a для некоторых моноядерных оксокислот $XO_m(OH)_n$ ($pK_a \approx 8-5m$)

$X(OH)_n$ (очень слабые)		$XO(OH)_n$ (слабые)		$XO_2(OH)_n$ (сильные)		$XO_3(OH)_n$ (очень сильные)	
Cl(OH)	7,2	NO(OH)	3,3	$NO_2(OH)$	−1,4	$ClO_3(OH)$	(−10)
Br(OH)	8,7	ClO(OH)	2,0	$ClO_2(OH)$	−1	$MnO_3(OH)$	–
I(OH)	10,0	$CO(OH)_2$	3,9[a]	$IO_2(OH)$	0,8		
$B(OH)_3$	9,2	$SO(OH)_2$	1,9	$SO_2(OH)_2$	<0		
$As(OH)_3$	9,2	$SeO(OH)_2$	2,6	$SeO_2(OH)_2$	<0		
$Sb(OH)_3$	11,0	$TeO(OH)_2$	2,7				
$Si(OH)_4$	10,0	$PO(OH)_3$	2,1				
$Ge(OH)_4$	8,6	$AsO(OH)_3$	2,3				
$Te(OH)_6$	8,8	$IO(OH)_5$	1,6				
		$HPO(OH)_2$	1,8[б]				
		$H_2PO(OH)$	2,0[б]				

[a] Исправлено с учетом того, что только 0,4% растворенного CO_2 находится в форме H_2CO_3; традиционное значение pK_a равно 6,5.

[б] Обратите внимание, что значение pK_a фосфористой кислоты H_3PO_3 согласуется с ее правильной формулой $HPO(OH)_2$, а не с $P(OH)_3$, так как для последней следовало ожидать $pK_a > 8$. Аналогичная ситуация и для H_3PO_2, строение которой отвечает формуле $H_2PO(OH)$, а не $HP(OH)_2$.

Таблица 3.6. Первая и вторая константы ионизации H_2S, H_2Se и H_2Te

	pK_1	pK_2	ΔpK
H_2S	7	14	7
H_2Se	4	12	8
H_2Te	3	11	8

протолиз:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+;\ pK_a\ 3{,}05$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+;\ pK_a\ 3{,}26$$

Именно эти реакции придают водным растворам солей железа(III) характерную желтую или красновато-коричневую окраску, свойственную гидроксоаква-частицам, тогда как сам ион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ имеет бледную розовато-лиловую окраску, хорошо заметную в кристаллах железных квасцов $\{[Fe(H_2O)_6][K(H_2O)_6](SO_4)_2\}$ и нитрата железа(III) $\{[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O\}$. Подобные реакции, особенно при подщелачивании, могут протекать до стадии, когда уменьшившийся заряд на гидратированном катионе приведет к образованию полиядерных частиц с оксо- или гидроксо-мостиками и в конечном счете к осаждению гидроксидов (обсуждение этого вопроса будет продолжено в главах о химии многих элементов). Данные о гидроксидах обобщены на рис. 3.4. Напротив, многочисленные измерения величин pK_a для гидратированных ионов металлов в водных растворах привели к большому объему численных данных, но обобщений, подобных тем, которые обсуждались выше для гидридов и оксокислот неметаллов, в этой области пока нет [42]. Типичные значения pK_a для катионов металлов находятся в интервале 3–14, и, как и следовало ожидать, общая закономерность состоит в том, что протолиз усиливается (значения pK_a уменьшаются) при увеличении заряда катиона. Например, водные растворы солей железа(III) являются более кислыми по сравнению с аналогичными растворами солей железа(II). Однако в рядах катионов с одним и тем же зарядом трудно обнаружить какие-либо закономерности в изменении pK_a. Очевидно, здесь необходимо принимать во внимание также специфические «химические» эффекты.

Концепция Брёнстеда не ограничивается разбавленными водными растворами, изложенные выше идеи легко могут быть распространены на доноры

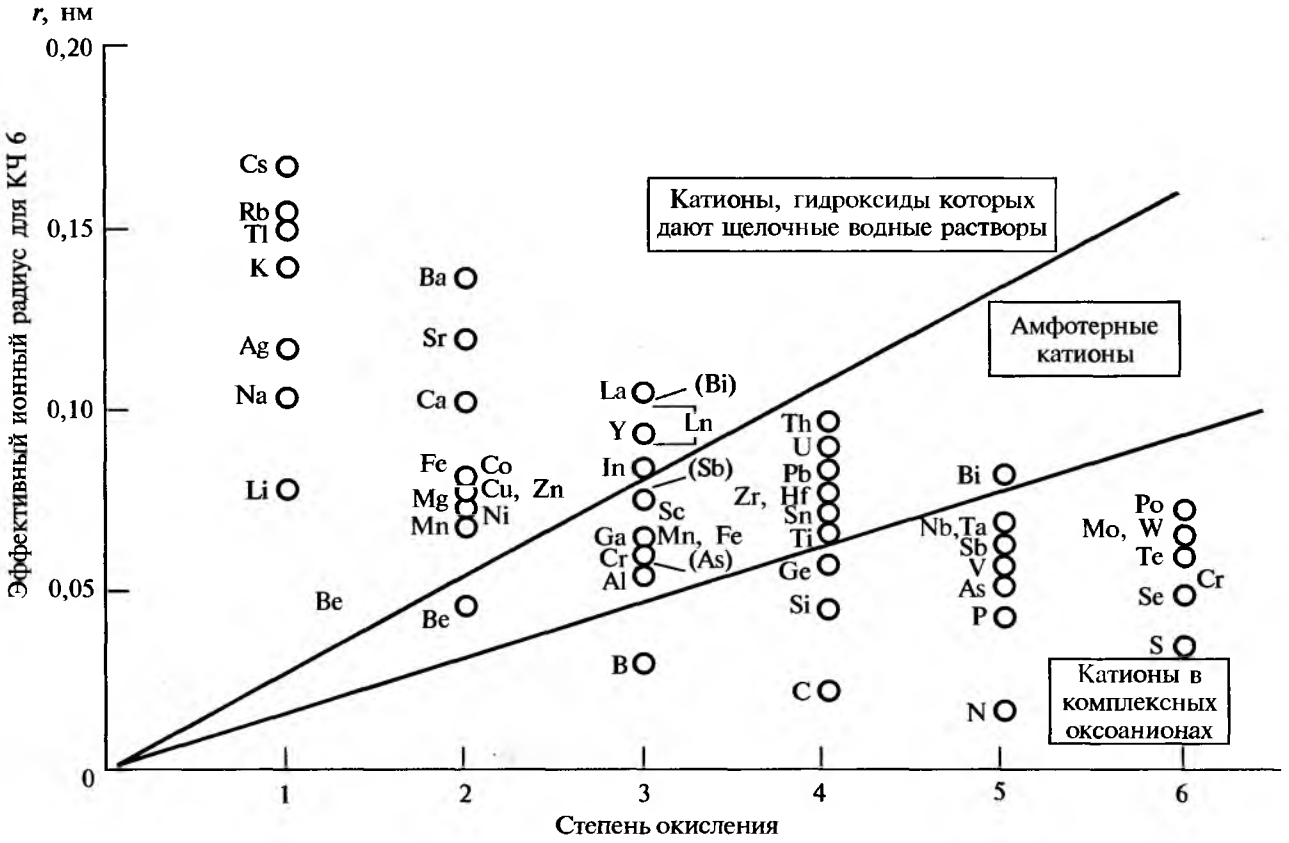


Рис. 3.4. Соотнесение эффективного ионного радиуса и степени окисления для различных элементов

протонов в неводных растворах [43, 44]. Однако понятия концентрации ионов водорода и pH в применении к органическим растворителям и безводным протонным жидкостях если и не совсем бессмысленны, то во всяком случае практически неприменимы, и кислотность таких сред должна быть определена иначе. Чаще всего для этой цели используют функцию кислотности Гаммета H_0, которая позволяет сравнивать как разные кислоты в данном растворителе, так и поведение данной кислоты в различных растворителях. Для равновесия между некоторым основанием (часто это окрашенный индикатор) и сопряженной с ним кислотой

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$$

функция кислотности определяется соотношением

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \{[BH^+]/[B]\}$$

В очень разбавленных растворах

$$K_{BH^+} = [B][H^+]/[BH^+]$$

так что в воде функция H_0 обращается в pH. Приведенные в табл. 3.7 данные для типичных безводных кислот подробнее обсуждаются в соответствующих разделах последующих глав.

Таблица 3.7. Функции кислотности Гаммета для некоторых безводных кислот

Кислота	$-H_0$	Кислота	$-H_0$
$HSO_3F + SbF_5$	15–27	HF	~11
$HF + SbF_5$ (1M)	20,4	H_3PO_4	5,0
HSO_3F	15,0	H_2SO_4 (63% в H_2O)	4,9
H_2SO_4	12,0	HCO_2H	2,2

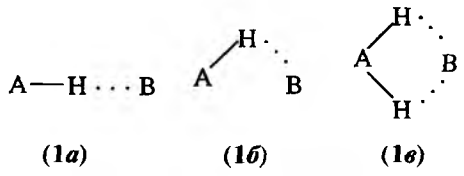
Следует отметить значительное повышение кислотности HF при добавлении к нему SbF_5, такое же влияние на кислотность оказывают другие акцепторы фторид-иона, например BF_3 и TaF_5:

$$2HF + MF_n \rightleftharpoons H_2F^+ + MF_{n+1}^-$$

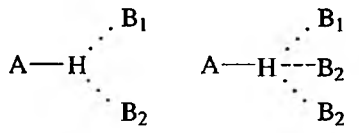
Увеличение кислотности HSO_3F при добавлении SbF_5 имеет более сложную природу, соответствующие равновесия рассматриваются на с. 531.

3.6. Водородная связь [45–47]

Свойства многих веществ наводят на мысль, что помимо «нормальной» химической связи между атомами и ионами существует еще один вид взаимодействия с участием атома водорода, расположенного между двумя или несколькими группами атомов. Такое взаимодействие получило название водородной связи. Будучи обычно достаточно слабым (10–60 кДж на 1 моль участвующих в водородной связи атомов H), оно тем не менее часто оказывает решающее влияние на строение и свойства вещества. Можно сказать, что между двумя атомами A и B существует водородная связь, если они сближены в большей степени, чем это должно было быть в отсутствие между ними атома водорода, и если в результате общая энергия системы понижается. Такая связь обозначается A–H···B; она обычно образуется, когда атом A достаточно электроотрицателен, чтобы повысить кислотные свойства протона, а акцептор протона B имеет область высокой электронной плотности, например неподеленную электронную пару, благодаря чему может сильно взаимодействовать с протоном. На самом деле связь A–H···B может быть или линейной, как показано на схеме (**1*а***), или существенно нелинейной, как изображено на схемах (**1*б***) и (**1*в***). Водородные связи могут также соединять три (бифуркатная связь) или даже четыре (трифуркатная связь) соседних атома, как показано на схемах (**2**) и (**3**).



(**1*а***) (**1*б***) (**1*в***)



(**2**) (**3**)

В обзоре [48] рассмотрено 1509 водородных связей N–H···O=C в органических карбонилах и карбоксилатах. Из них неразветвленными оказались почти 80% связей (1199), бифуркатными — около 20% (304) и только 0,4% (6) — трифуркатными. Несколько примеров приведено на рис. 3.5.

Далее рассматриваются те свойства и явления, на которые оказывает влияние водородная связь, а затем более подробно обсуждается природа самой связи в соответствии с современными теориями. Экспериментальные данные показывают, что прочная водородная связь возникает, когда атом A = F, O, N; более слабые связи иногда образуются, когда в роли A выступают C, элементы второго периода P, S, Cl или даже Br и I. В качестве атома B к образованию прочных связей способны F, O или N, другие галогены Cl, Br, I менее эффективны, если не заряжены отрицательно; в слабых

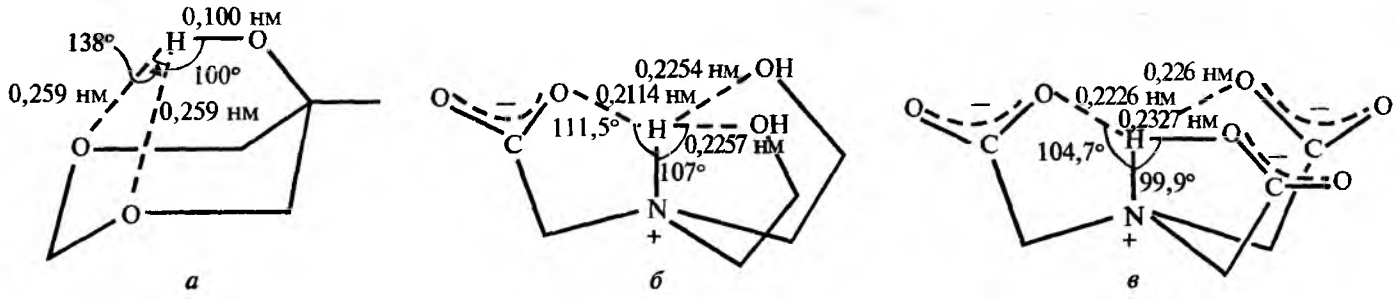
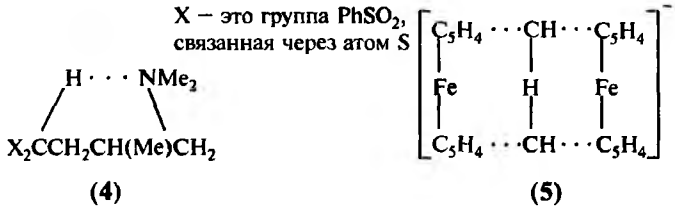


Рис. 3.5. Некоторые примеры разветвленных водородных связей: бифуркатная связь в 1,3-диоксаноле-5 [49] (*а*); трифуркатные связи в N,N-бис(2-гидроксиэтил)глицине [50] (*б*) и нитрилотриацетатном двухзарядном анионе [51] (*в*)

водородных связях иногда в роли B могут участвовать также атомы C, S, P. Примерами соединений со связями C–H···N и C–H···C служат бис(фенилсульфонил)триметилбутиламин (**4**) [52] и карбанион [1.1]ферроценофана (**5**) [53].



3.6.1. Влияние на свойства

Хорошо известно, что температуры плавления и кипения NH_3, H_2O и HF аномально высоки, если сравнивать их с соответствующими характеристиками водородных соединений других элементов 15, 16 и 17-й групп. Аналогичный эффект наблюдается и для теплот испарения (рис. 3.6). В качестве объяснения обычно указывают на сильное остаточное взаимодействие (водородную связь) между молекулами NH_3, H_2O и HF, которое отсутствует у метана и либо отсутствует, либо слабо выражено у более тяжелых гидридов. Это простое объяснение в общих чертах, вероятно, правильно, но его простота не только чрезмерна, но и обманчива, поскольку оно основано на предположении, что только часть водородных связей, например в твердом HF, разрушается при плавлении, а остальные разрушаются при испарении, хотя и не все, поскольку хорошо известно, что HF в заметной степени полимеризован даже в газовой фазе. Температура плавления — это такая температура, при которой свободная энергия перехода из твердой фазы в жидкую равна нулю:

$$\Delta G_{пл} = \Delta H_{пл} - T_{пл}\,\Delta S_{пл} = 0$$

откуда $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$

Таким образом, высокая температура плавления может быть обусловлена либо высокой энтальпией плавления, либо низкой энтропией плавления, либо тем и другим вместе. Аналогичные аргументы применимы и по отношению к испарению и температуре кипения. Все это указывает на трудность обсуждения проблемы на количественном уровне.

Водородная связь оказывает также влияние на растворимость твердых веществ, смешиваемость жидкостей, теплоты смешения, распределение веществ между несмешивающимися фазами, образование азеотропов и чувствительность хроматографического разделения. Жидкие кристаллы (или мезофазы), которые можно рассматривать как «частично расплавленные» твердые вещества, часто также образованы молекулами с группами, связанными водородной связью (например, производные холестерина, полипептиды и др.). Водородные связи часто приводят к тому, что жидкость имеет бóльшую плотность и меньший молярный объем, чем можно было бы ожидать при их отсутствии, влияют они и на вязкость жидкостей (например, глицерина, безводных H_2SO_4, H_3PO_4 и т.д.).

Иногда водородная связь оказывает очень сильное влияние на электрические свойства жидкостей и твердых тел. Так, подвижность и электропроводность ионов H_3O^+ и OH^- в водных растворах значительно выше, чем у других однозарядных ионов, благодаря особому механизму эстафетной передачи протона в воде (эстафетная проводимость) как в ассоциированном за счет водородных связей растворителе. Например, при 25 °C ионные электропроводности H_3O^+ и OH^- равны соответственно 350 и 192 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$, тогда как для других ионов, движение которых контролируется вязкостью, они почти всегда находятся в интервале 50–75 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$. (Чтобы перевести эти величины в ионные подвижности ν с размерностью $см^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}$, их надо разделить на 96 485 $Кл \cdot моль^{-1}$.) Примечательно также, что для жидкостей с водородными связями диэлектриче-

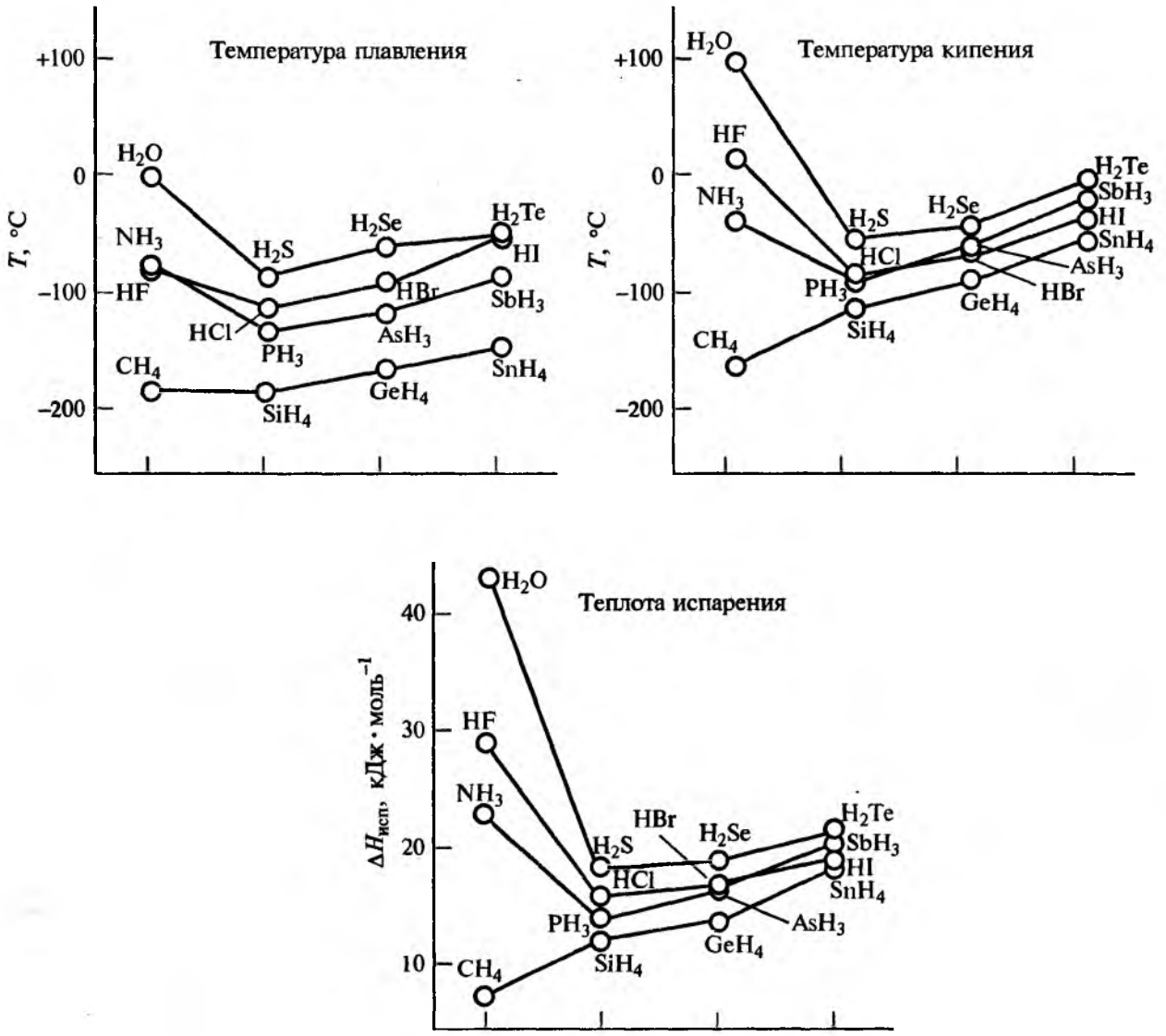


Рис. 3.6. Графики, демонстрирующие аномально высокие температуры плавления, температуры кипения и теплоты испарения NH_3, H_2O и HF по сравнению с другими гидридами. Обратите внимание, что температура плавления CH_4 (–182,5 °C) немного выше температуры плавления SiH_4 (–185 °C)

ская проницаемость не зависит линейно от дипольного момента отдельной молекулы, а оказывается существенно выше благодаря ориентирующему эффекту этих связей: большие участки в таких жидкостях способны упорядочиваться во внешнем электрическом поле таким образом, что диполи усиливают друг друга, а не компенсируют из-за беспорядочного теплового движения. Некоторые примеры приведены на рис. 3.7, который иллюстрирует также значительное влияние температуры на диэлектрическую проницаемость ассоциированных за счет водородных связей жидкостей, что обусловлено постепенным разрушением этих связей при повышении температуры. Еще более удивительны свойства сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих собственную постоянную электрическую поляризацию (рис. 3.8). Водородная связь относится к числу важнейших механизмов упорядочения, ответственных за это явление, которое более подробно рассмотрено в дополнении 3.5.

Детальную информацию о природе водородной связи дают колебательная спектроскопия (ИК и комбинационного рассеяния), спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H и дифракционные методы (рентгеноструктурный анализ и нейтронография). В колебательной спектроскопии водородная связь A–H···B проявляется следующими эффектами:

1) частота (ν) валентного колебания связи A–H смещается в сторону низких волновых чисел;
2) ширина и интенсивность полосы ν(A–H) существенно возрастают, иногда более чем в 10 раз;

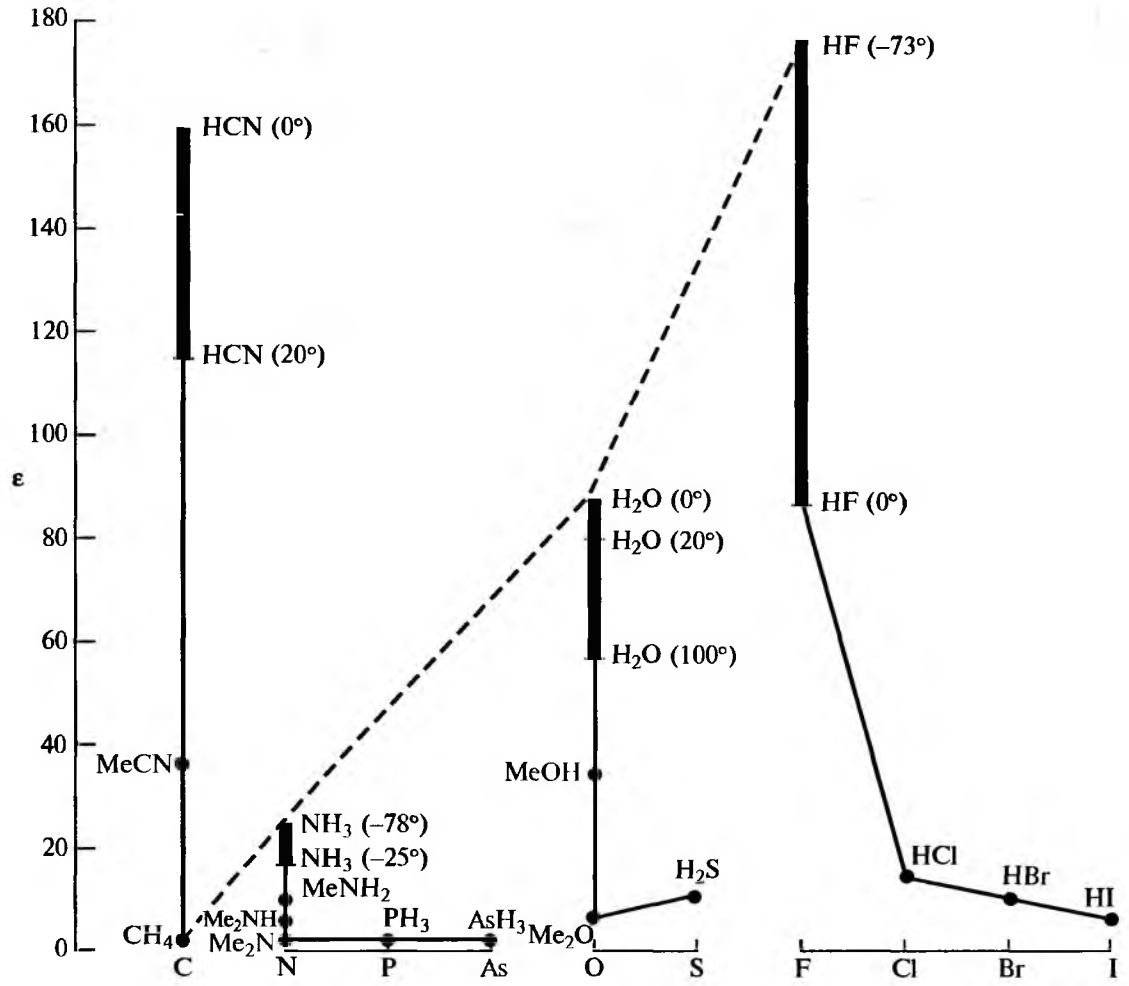


Рис. 3.7. Диэлектрическая проницаемость некоторых жидкостей (температуры указаны в °C)

3) частота деформационного колебания δ(A–H) сдвигается в сторону высоких волновых чисел;
4) иногда появляются новые валентные и деформационные колебания самой водородной связи в области очень малых волновых чисел (20–200 $см^{-1}$).

Эти эффекты большей частью приблизительно коррелируют с прочностью водородной связи и особенно выражены в случае прочной связи. Например, для изолированных групп O–H полоса ν(O–H) обычно находится около 3500–3600 $см^{-1}$, а ее ширина не превышает 10 $см^{-1}$, тогда как при образовании связи O–H···O полоса $\nu_{антисим}$ смещается в область ~1700–2000 $см^{-1}$, уширяется до нескольких сотен $см^{-1}$ и становится существенно интенсивнее. Аналогичный сдвиг на $\Delta\nu \approx 1500$–2000 $см^{-1}$ наблюдается при образовании связи F–H···F, меньшие сдвиги сопутствуют образованию связей N–H···F ($\Delta\nu \leq 1000$ $см^{-1}$), N–H···O ($\Delta\nu \leq 400$ $см^{-1}$), O–H···N ($\Delta\nu \leq 100$ $см^{-1}$) и т.д. Исчерпывающее обсуждение этих эффектов, включая влияние растворителя, концентрации, температуры и давления, приведено в монографии [45]. Здесь достаточно заметить, что величина наблюдаемых эффектов намного больше, чем предсказывается простой электростатической теорией водородной связи. Это означает, что последней присуща заметная делокализация электронной плотности, т.е. ковалентность, особенно в случае более прочных связей.

При изучении систем с водородными связями очень полезной оказалась также спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H. Как и следовало ожидать, в таких системах наблюдаются значительные изменения химических сдвигов, и из спектров ЯМР можно получить информацию о диссоциации водородной связи, скорости обмена протонов и других релаксационных процессах. При образовании водородной связи сигнал всегда сдвигается в сторону слабого поля, ниже приведены некоторые типичные значения сдвига при переходе вещества из газовой фазы в жидкую или при разбавлении инертным растворителем:

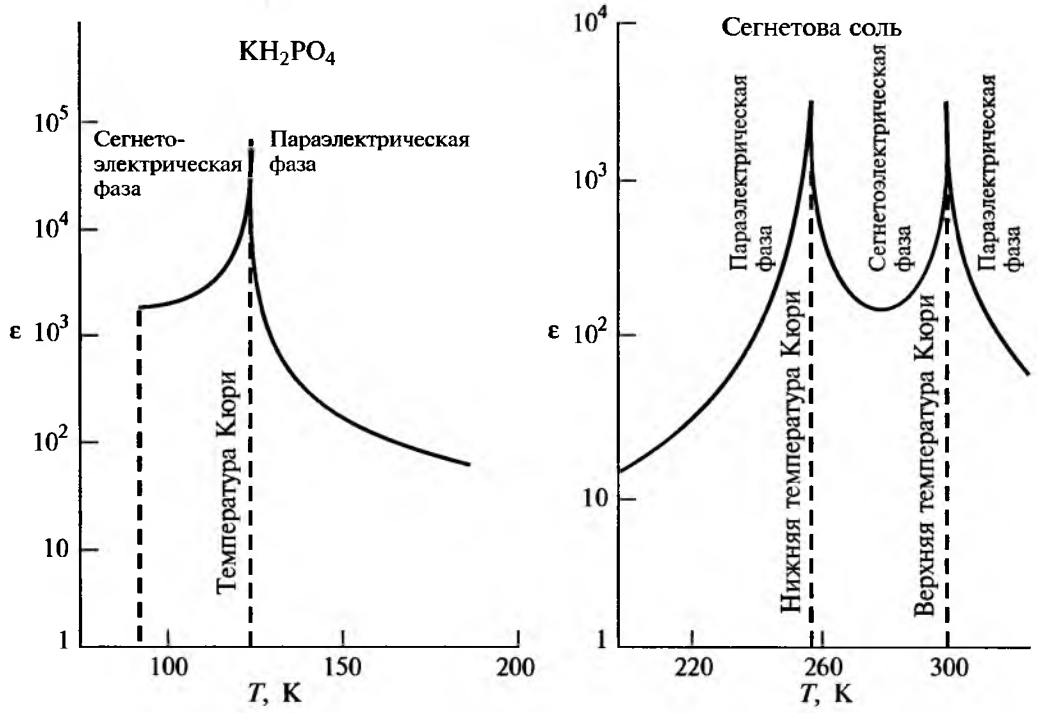


Рис. 3.8. Аномальная температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов вблизи температуры перехода (температуры Кюри)

Соединение	CH_4	C_2H_6	$CHCl_3$	HCN	NH_3	PH_3
δ, м.д.	0	0	0,30	1,65	1,05	0,78
Соединение	H_2O	H_2S	HF	HCl	HBr	HI
δ, м.д.	4,58	1,50	6,65	2,05	1,78	2,55

Сдвиг в сторону слабого поля обычно объясняют, во всяком случае качественно, ослаблением диамагнитного экранирования протона. Образование связи A–H···B приближает H к B и отталкивает связывающие A и H электроны к A, уменьшая таким образом электронную плотность вокруг атома H и ослабляя его экранирование. Сильное электрическое поле атома B также препятствует диамагнитной циркуляции в окрестности H, что еще более ослабляет экранирование. Кроме того, благодаря атому B возникает эффект магнитной анизотропии, он положителен (сдвиг в сторону сильного поля), если главная ось симметрии B обращена к H, но этот эффект, по-видимому, невелик, поскольку общий сдвиг всегда происходит в сторону слабого поля.

Спектры в УФ и видимой областях также изменяются при образовании водородных связей, но они используются реже, чем спектры ИК и ЯМР, так как наблюдаемые эффекты в этом случае труднее охарактеризовать количественно. Найдено, что $n \rightarrow \pi^*$-переход в спектре основания B при образовании водородной связи всегда испытывает высокочастотный (синий) сдвиг, для полос в интервале 15 000–35 000 $см^{-1}$ величина сдвига $\Delta\nu$ составляет ~300–4000 $см^{-1}$. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, напротив, обычно смещаются в сторону меньших частот (красный сдвиг) на величину от –500 до –2300 $см^{-1}$ для полос в интервале 30 000–47 000 $см^{-1}$. Детальная интерпретация этих смещений сложна и не разработана, но нужно заметить, что их величина примерно соответствует энтальпии образования многих водородных связей (83,59 $см^{-1}$ на атом $\equiv$ 1 кДж · $моль^{-1}$).

3.6.2. Влияние на структуру [56, 57]

Водородные связи определяют кристаллическую структуру многих соединений, многочисленные примеры приводятся в последующих главах. Классический пример — лед (см. с. 581), примечательны также слоистая кристаллическая структура $B(OH)_3$ (с. 195) и поразительное различие между α- и β-формами щавелевой и других дикарбоновых кислот (рис. 3.9). Более тонкие искажения, приводящие к появлению сегнетоэлектрических свойств у KH_2PO_4 и ряда других кристаллов, обсуждаются в дополнении 3.5. Водородные связи между атомами фтора приводят к образованию бесконечных зигзагообразных цепей в кристаллическом фториде водорода с расстоянием F–H···F 0,249 нм и углом HFH

Дополнение 3.5. Сегнетоэлектрические кристаллы [54, 55]

Сегнетоэлектрическим называется кристалл, который из-за несовпадения в нем центров положительных и отрицательных зарядов имеет электрический дипольный момент даже в отсутствие внешнего электрического поля. Это явление было открыто в 1920 г. Валасеком в содержащих водородные связи кристаллах сегнетовой соли, которая представляет собой гидратированный d-тартрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. В таких кристаллах диэлектрическая проницаемость может достигать исключительно высоких значений (10^3 и выше) благодаря свойственной им постоянной электрической поляризации. Прежде всего напомним определения некоторых физических величин и их размерность в системе СИ:

$$\text{электрическая поляризация } P = D - \varepsilon_0 E \ (\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}),$$

где D — электрическая индукция ($\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$),
E — напряженность электрического поля ($\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$),
ε_0 — электрическая постоянная ($\Phi \cdot \text{м}^{-1} = \text{А} \cdot \text{с} \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$);

$$\text{диэлектрическая проницаемость } \varepsilon = (\varepsilon_0 E + P)/\varepsilon_0 E = 1 + \chi \ \text{(безразмерная)}$$

где диэлектрическая восприимчивость $\chi = \varepsilon - 1 = P/\varepsilon_0 E$.

Имеется два основных типа сегнетоэлектрических кристаллов:
а) в которых поляризация возникает из-за процессов упорядочения, чаще всего посредством водородных связей;
б) в которых поляризация возникает из-за смещения одной подрешетки по отношению к другой, как в структурах типа перовскита, подобных титанату бария (см. т. 2, с. 301).

Сегнетоэлектрические свойства обычно исчезают выше некоторой температуры перехода (часто называемой температурой Кюри), когда кристалл становится электрически неполярным — параэлектрическим. Это происходит из-за того, что тепловое движение разрушает сегнетоэлектрическую упорядоченность. В некоторых случаях кристалл плавится или разлагается, прежде чем достигается параэлектрическое состояние. Таким образом, имеются некоторые аналогии с ферро- и парамагнитными соединениями, хотя нужно подчеркнуть, что в сегнетоэлектрические соединения железо не входит. Типичные примеры сегнетоэлектрических веществ вместе с температурами перехода и величинами спонтанной электрической поляризации P_s приведены в таблице.

Таблица. Свойства некоторых сегнетоэлектрических веществ

Вещество	T_c, K	P_s, мкКл · см$^{-2}$ [а]	T, K
KH_2PO_4	123	5,3	96
KD_2PO_4	213	4,5	–
KH_2AsO_4	96	3,0	80
KD_2AsO_4	162		
RbH_2PO_4	147	5,6	90
$(NH_2CH_2CO_2H)_3 \cdot H_2SO_4$ [б]	322	2,8	293
$(NH_2CH_2CO_2H)_3 \cdot H_2SeO_4$ [б]	295	3,2	273
$BaTiO_3$	393	26,0	296
$KNbO_3$	712	30,0	523
$PbTiO_3$	763	>50,0	300
$LiTaO_3$	890	23,0	720
$LiNbO_3$	1470	300,0	–

[а] Для перевода этих величин в $\text{Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ (основная единица поляризации в системе СИ), их надо разделить на 10^2; для перевода в ед. СГСЭ · см$^{-2}$ в системе CGS их надо умножить на $3 \cdot 10^3$. Более подробную информацию см. в [*Subbarao E.C.*, Ferroelectrics, **5**, 267 (1973)].
[б] Триглицинсульфат и триглицинселенат.

В KH_2PO_4 и других подобных соединениях каждая тетраэдрическая группа $[PO_2(OH)_2]^-$ соединена водородными связями с такими же соседними группами. Ниже температуры перехода все короткие связи O–H расположены на одной стороне тетраэдрической группы PO_4, и при наложении электрического поля вектор поляризации водородных связей может изменить свое направление на противоположное. Как видно из таблицы, введение дейтерия в такие соединения приводит к резкому повышению температуры перехода, что объясняется квантовомеханическим эффектом изменения де-бройлевской длины волны атома водорода при изменении его массы. Другими примерами сегнетоэлектриков с водородными

связями служат $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)H_2AsO_4$, $Ag_2H_3IO_6$, $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $(NH_4)_2SO_4$. Сегнетова соль необычна в том отношении, что она имеет и верхнюю, и нижнюю критическую температуру, являясь сегнетоэлектриком только в ограниченном ими интервале температур.

Известно также близко связанное с сегнетоэлектричеством явление антисегнетоэлектического поведения веществ, когда упорядоченное расположение взаимно компенсирующих друг друга постоянных электрических диполей устанавливается лишь ниже определенной температуры перехода. К антисегнетоэлектрикам, в которых механизм упорядочения обусловлен водородными связями, относятся некоторые соли аммония, например $(NH_4)H_2PO_4$ (148 K), $(NH_4)D_2PO_4$ (242 K), $(NH_4)H_2AsO_4$ (216 K), $(NH_4)D_2AsO_4$ (304 K) и $(NH_4)_2H_3IO_6$ (254 K). Подобно сегнетоэлектрикам антисегнетоэлектрики могут возникать и в структурах типа перовскита из-за смещения подрешеток. Типичные примеры:

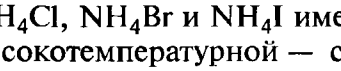
$PbZrO_3$ (506 K), $PbHfO_3$ (488 K), $NaNbO_3$ (793, 911 K), WO_3 (1010 K).

Сегнетоэлектрики находят многочисленные практические применения. Они могут использоваться как миниатюрные керамические конденсаторы с высокой емкостью, их электрооптические характеристики позволяют модулировать и отклонять лазерные лучи. Температурная зависимость спонтанной поляризации порождает сильный пироэлектрический эффект, который можно использовать в тепловых и инфракрасных детекторах. Часто применение обусловлено тем, что все сегнетоэлектрики являются также пьезоэлектриками, т.е. кристаллами, в которых при механической деформации возникает (или изменяется) электрическая поляризация P или, наоборот, происходит изменение размеров (или формы) под влиянием внешнего электрического поля E. Поэтому сегнетоэлектрики широко используются как преобразователи механических импульсов в электрические и наоборот в генераторах ультразвука, микрофонах, звукоснимателях. Они могут также использоваться для контроля частоты, как электрические фильтры, модуляторы, умножители частоты, переключатели, счетчики и другие двоичные элементы в компьютерных схемах. Еще одно остроумное применение они находят в линиях задержки, когда электрический сигнал сначала преобразуется в акустический сигнал, который, пройдя по пьезоэлектрическому стержню со скоростью звука, на другом конце стержня вновь трансформируется в электрический, но уже задержанный сигнал.

Следует отметить, что хотя сегнетоэлектрик обязательно относится к пьезоэлектрикам, обратное неверно. Необходимым условием проявления кристаллом пьезоэлектрических свойств является отсутствие у него центра симметрии. Из 32 точечных групп симметрии этому критерию удовлетворяют 20, но для проявления сегнетоэлектрических свойств необходимо выполнение еще одного критерия (наличие единичного полярного направления), только 10 точечных групп симметрии удовлетворяют этому дополнительному требованию. Примером пьезоэлектрического кристалла, не обладающего свойствами сегнетоэлектрика, служит кварц, и это исключительно важный пример, так как применение кварца для стабилизации частоты позволило создать часы с погрешностью измерения времени 10^{-8} и сделало возможным все современное радио- и телевещание, включая мобильную радиосвязь с самолетами и наземными транспортными средствами.

120,1°. Кристаллическая структура NH_4HF_2 также полностью определяется водородными связями: каждый атом азота окружен восьмью атомами фтора, четыре из них образуют связи N–H···F и расположены тетраэдрически на расстоянии 0,280 нм, а четыре других — на расстоянии 0,310 нм. Два этих набора атомов фтора, в свою очередь, связаны между собой попарными связями F–H···F и находятся на расстоянии 0,232 нм. Такое же строение имеет азид аммония NH_4N_3, расстояние N–H···N составляет 0,298 нм. Из-за водородных связей структура NH_4F отличается от структуры других галогенидов аммония (и щелочных металлов): в низкотемпературной модификации NH_4Cl, NH_4Br и NH_4I имеют структуру CsCl, а в высокотемпературной — структуру NaCl, но NH_4F обладает структурой вюрцита (ZnS), в которой каждая группа NH_4^+ тетраэдрически окружена четырьмя атомами фтора, образующими 4 связи N–H···F длиной 0,271 нм. Это очень похоже на структуру обычного льда. Типичные значения длин связей A–H···B в кристаллах приведены в табл. 3.8.

Большой интерес у экспериментаторов и теоретиков вызывает точное определение положения атома H в кристаллических соединениях с водородными связями. В тех случаях, когда в принципе возможна симметричная водородная связь, часто трудно определить, совершает ли протон колебания большой амплитуды в потенциальной яме с единственным минимумом или же он колеблется с меньшей амплитудой, но в то же время статистически распределен между двумя положениями, потенциальный барьер между которыми невелик [46, 47]. В настоящее время достаточно надежно установлено, что связь F–H–F в $NaHF_2$ и KHF_2 симметрична, как и связь O–H–O в $HCrO_2$. Другими примерами могут служить внутримолекулярные водородные связи в гидромалеате калия



$K^+[$*цис*-CH=CHC(O)O–H–OC(O)$]^-$ и его монохлорпроизводном. Множество примеров водородных связей приведено в последующих главах.

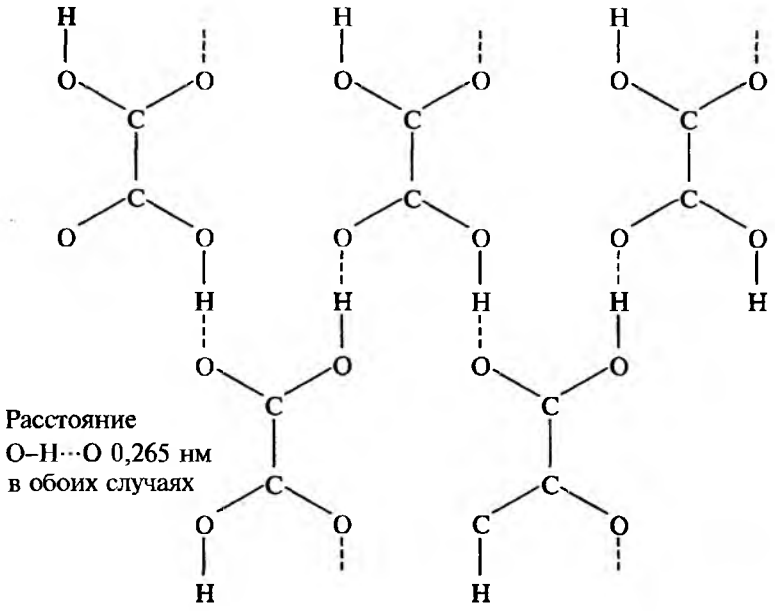
Подводя итог, можно сказать, что водородные связи влияют на структуру кристаллов, объединяя атомы или их группы в структурные единицы большего размера. Ими могут быть:

конечные группы атомов: HF_2^-; $[O_2CO–H\cdots OCO_2]^{3-}$ в $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$; димеры карбоновых кислот и т.д.;

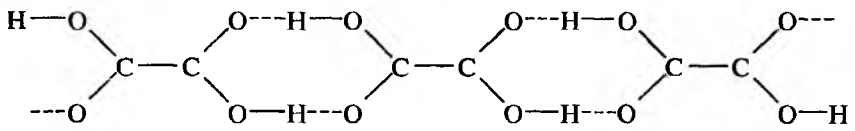
Таблица 3.8. Длина типичных водородных связей [46, 57]

Связь	Длина, нм	Σ[a], нм	Примеры
F–H–F	0,227	(0,270)	$NaHF_2$, KHF_2
F–H···F	0,245–0,249	(0,270)	KH_4F_5, HF
O–H···F	0,265–0,287	(0,275)	$CuF_2 \cdot 2H_2O$, $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$
O–H···Cl	0,295–0,310	(0,320)	$HCl \cdot H_2O$, $(NH_3OH)Cl$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$
O–H···Br	0,320–0,340	(0,335)	$NaBr \cdot 2H_2O$, $HBr \cdot 4H_2O$
O–H–O	0,240–0,263	(0,280)	диметилглиоксимат никеля, гидромалеат калия, $HCrO_2$, $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$
O–H···O	0,248–0,290	(0,280)	KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, KH_2AsO_4, AlOOH, α-HIO_3, гидраты сульфатов и нитратов многих металлов
O–H···S	0,310–0,340	(0,325)	$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$
O–H···N	0,268–0,279	(0,290)	$N_2H_4 \cdot 4MeOH$, $N_2H_4 \cdot H_2O$
N–H···F	0,262–0,296	(0,285)	NH_4F, $N_2H_6F_2$, $(N_2H_6)SiF_6$
N–H···Cl	0,300–0,320	(0,330)	Me_3NHCl, Me_2NH_2Cl, $(NH_3OH)Cl$
N–H···I	0,346	(0,365)	Me_3NHI
N–H···O	0,281–0,304	(0,290)	HSO_3NH_2, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4OOCH, $CO(NH_2)_2$
N–H···S	0,323, 0,329	(0,335)	$N_2H_5(HS)$
N–H···N	0,294–0,315	(0,300)	NH_4N_3, $NCNC(NH_2)_2$ (т.е. дициандиамид)
P–H···I	0,424	(0,405)	PH_4I

[a] Σ — сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (в нм) A и B (без учета H с радиусом ~0,120 нм) при использовании следующих значений радиусов: F 0,135, Cl 0,180, Br 0,195, I 0,215, O 0,140, S 0,185, N 0,150, P 0,190.



α-Форма: слоистая легко скалывающаяся структура (водородные связи сохраняются)



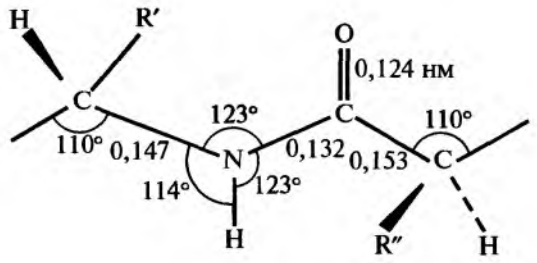
β-Форма: длинные цепи, дающие кристаллы, которые расщепляются на "щепки" параллельно цепи

Рис. 3.9. Схематическое изображение двух форм щавелевой кислоты $(-CO_2H)_2$

бесконечные цепи: HF, HCN, HCO_3^-, HSO_4^- и т.д.;
бесконечные слои: $N_2H_6F_2$, $B(OH)_3$, $B_3O_3(OH)_3$, H_2SO_4 и т.д.;
трехмерные сетки: NH_4F, H_2O, H_2O_2, Te $(OH)_6$, $H_2PO_4^-$ в KH_2PO_4 и т.д.

Водородные связи оказывают определяющее влияние на конформации и детали структуры полипептидных цепей молекул белков и комплементарно скрученных полинуклеотидных цепей, образующих двойную спираль нуклеиновых кислот [56, 58].

Так, например, белки построены из полипептидных цепей, схематично показанных на рисунке. Такие цепи уложены в белке вполне определенным образом, что в значительной степени определяется длиной водородной связи N–H···O, составляющей 0,279 ± 0,012 нм в зависимости от образующего ее аминокислотного остатка. Каждая амидная группа –NH–C(O)– полипептидной цепи



соединена водородными связями с третьими по счету от нее такими же группировками, расположенными в цепи по обе стороны. В результате образуется α-спираль с шагом (прирост длины спирали на 1 виток) около 0,538 нм, что соответствует 3,60 аминокислотных остатка на виток. Эти спиральные цепи могут, в свою очередь, вытягиваться и посредством водородных связей с соседними цепями образовывать складчатые листы из параллельных или антипараллельных цепей с периодом повторяемости соответственно 0,650 или 0,700 нм.

Строение нуклеиновых кислот, контролирующих синтез белков в клетках живых организмов и передающих посредством генов наследственную информацию, также определяется водородными связями. Они построены из двух полинуклеотидных цепей, скрученных в двойную спираль. Комплементарность этих цепей обеспечивается образованием водородных связей между пиримидиновым остатком (тимина или цитозина) в одной цепи и пуриновым остатком (аденина или гуанина) в другой, как показано на рис. 3.10. Хотя в некоторых случаях точная конфигурация водородных связей N–H···O и N–H···N окончательно не определена, необычайная плодотворность основополагающих идей, связанных с открытием двойной спирали, уже привела к множеству достижений, имеющих фундаментальное значение для биохимии [58].

3.6.3. Прочность водородных связей и их теоретическое описание [59]

Измерение свойств систем с водородными связями при различных температурах приводит к экспериментальным значениям изменения термодинамических функций ΔG, ΔH и ΔS при образовании водородных связей. В последние годы эти данные дополняются все более надежными результатами квантовомеханических расчетов *ab initio* [60]. Типичные значения энтальпии диссоциации водородных связей, объединяющих пары частиц в газовой фазе, приведены в табл. 3.9.

Точность определения этих значений колеблется в пределах от ±1 до ±6 кДж · моль$^{-1}$. Водородные связи с энергией менее 25 кДж · моль$^{-1}$ принято относить к слабым, с энергией 25–40 кДж · моль$^{-1}$ — к средним, с $\Delta H > 40$ кДж · моль$^{-1}$ — к сильным. До недавнего времени полагали, что самой сильной является водородная связь в гидродифторид-ионе $[F–H–F]^-$, энтальпию которой трудно определить

Таблица 3.9. Энтальпия диссоциации водородных связей, объединяющих пáры частиц в газовой фазе, ΔH_{298}(A–H···B) (кДж · моль$^{-1}$)

Слабая связь		Средняя связь		Сильная связь	
$HSH···SH_2$	7	FH···FH	29	$HOH···Cl^-$	55
NCH···NCH	16	$ClH···OMe_2$	30	$HCONH_2···OCHNH_2$	59
$H_2NH···NH_3$	17	$FH···OH_2$	38	HCOOH···OCHOH	59
MeOH···OHMe	19			$HOH···F^-$	98
$HOH···OH_2$	22			$H_2OH^+···OH_2$	151
				$FH···F^-$	169
				$HCO_2H···F^-$	~200

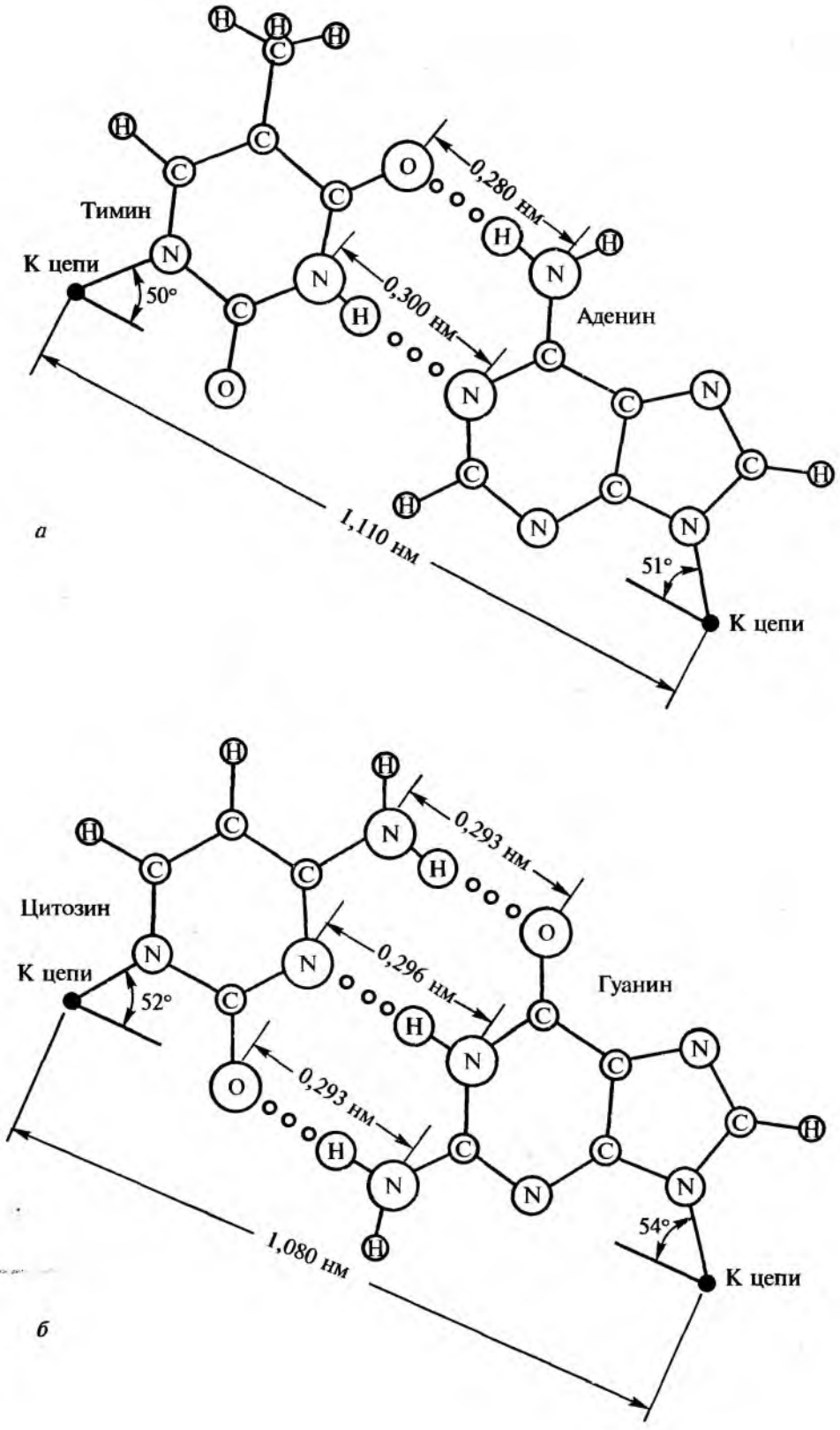


Рис. 3.10. Детали строения мостиковых групп между па́рами оснований в отдельных цепях двойной спирали ДНК: *а* — пара тимин–аденин; *б* — пара цитозин–гуанин

экспериментально, вследствие чего ее опубликованные значения находились в интервале 150–250 кДж · моль$^{-1}$. Теоретически рассчитанное недавно значение этой величины составляет 169 кДж · моль$^{-1}$, что хорошо согласуется с величиной 163 ± 4 кДж · моль$^{-1}$, полученной при исследовании ион-циклотронного резонанса [61]. По-видимому, водородная связь между молекулой муравьиной кислоты и фторид-ионом [$HCO_2H\cdots F^-$] приблизительно на 30 кДж · моль$^{-1}$ прочнее, чем рассчитанная в том же базисе связь в HF_2^- [62].

Первоначально при обсуждении природы водородной связи использовали электростатический подход, чтобы избежать сложностей, связанных с приписыванием водороду валентности, превышающей единицу. Подобные расчеты действительно могут воспроизвести экспериментальные значения энергии водородной связи и дипольных моментов, но такую проверку нельзя считать строгой из-за возможности достаточно вольного размещения зарядов. Чисто электростатическая теория не способна объяснить существенное увеличение интенсивности валентных колебаний ν(A–H) при образовании водородной связи или уменьшение интенсивности деформационных колебаний δ(A–H). Еще важнее то, что она не может объяснить отсутствие корреляции между силой водородной связи и дипольным моментом основания B, а также сдвиги частот электронных переходов. Кроме того, электростатический подход не предусматривает существования нелинейных связей A–H···B, хотя известно много таких примеров с углом в интервале 150–180° [46].

При использовании метода валентных связей рассматривают до пяти вкладов в полную волновую функцию связи [45], которые теперь принято считать просто расчетными средствами для приближения к истинной волновой функции. Была использована также теория возмущений, которая распределяет результирующую энергию связи на следующие составляющие: 1) электростатическая энергия взаимодействия между фиксированными ядрами и электронными облаками в образующих связь молекулах; 2) энергия обменного взаимодействия (отталкивания) между электронами с одинаковым спином (принцип Паули); 3) энергия поляризации, обусловленная притяжением между поляризуемым облаком заряда одной молекулы и постоянными мультиполями другой молекулы; 4) квантовомеханическая энергия переноса заряда; 5) дисперсионная энергия, обусловленная эффектом второго порядка — притяжением индуцированных в обеих молекулах диполей. Результаты расчетов свидетельствуют о преобладании электростатических эффектов, особенно в случае слабых связей, но по мере усиления связи вклад ковалентности увеличивается. Таким же способом можно распределить на составляющие энергию, полученную при расчетах *ab initio* методом ССП МО [63]. Например, для димера воды $HOH\cdots OH_2$ расчет дал следующие значения названных выше пяти слагаемых полной энергии: $E_{эл} = -26{,}5$; $E_{отт} = +18$; $E_{пол} = -2$; $E_{пер.зар} = -7{,}5$; $E_{дисп} = 0$ кДж · моль$^{-1}$. Учитывая также энергию спаривания электронов, равную −0,5 кДж · моль$^{-1}$, для полной энергии притяжения получим $\Delta E_0 = E_{димер} - 2E_{мономеры} = -18{,}5$ кДж · моль$^{-1}$. Чтобы рассчитать изменение энтальпии ΔH_{298} для сопоставления с экспериментальным значением в табл. 3.9, нужно принять во внимание работу расширения и учесть различные спектроскопические степени свободы:

$$\Delta H_{298} = E_0 + \Delta(PV) + \Delta E_{трансл} + \Delta E_{колеб} + \Delta E_{вращ}$$

Подобные расчеты могут также дать информацию о влиянии водородной связи на распределение электронной плотности во взаимодействующих частицах. Общепризнано, что в системе X–A–H···B–Y по сравнению с изолированными частицами XAH и BY происходит увеличение электронной плотности у атомов X, A и B и ее уменьшение у атомов H и Y. В случае относительно сильной связи (20–40 кДж · моль$^{-1}$) происходит также небольшой перенос заряда (~0,05 заряда электрона) от BY к XAH. Фактически для всех нейтральных димеров увеличение длины связи A–H при образовании водородной связи очень мало (< 0,005 нм), единственным изученным теоретически исключением служит комплекс $ClH\cdots NH_3$, в котором протон занимает положение между полной фиксацией на HCl и полным переносом на NH_3,

Из предшествующего обсуждения следует, что неразветвленную водородную связь A–H···B можно рассматривать как трехцентровую четырехэлектронную связь, в которую вовлечены две пары электронов — связывающая пара A–H и неподеленная пара B. Степень разделения заряда при образовании связи зависит от природы донора протона группы AH и основания Льюиса B. Особенно поучительно иллюстрируемое рис. 3.11 соответствие между формализмом трехцентровой водородной связи и трехцентровыми связями, часто используемыми при рассмотрении боранов, полигалогенидов и соединений ксенона. Известно также много примеров, когда водород выступает в качестве мостика между атомами металлов в бинарных и более сложных гидридах, некоторые из них приведены в следующем разделе.

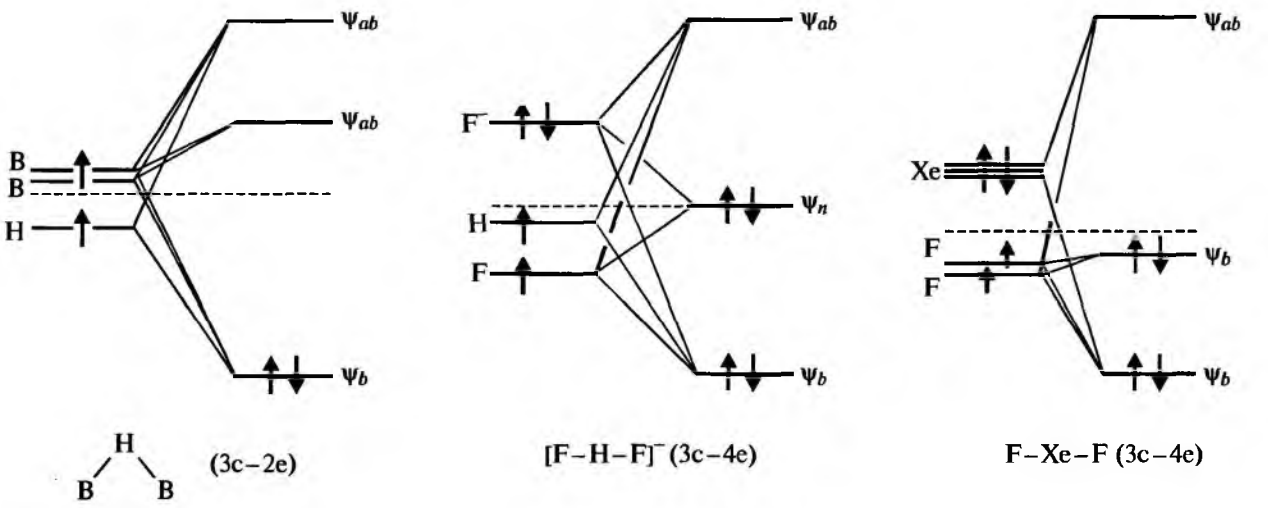


Рис. 3.11. Схематическое изображение уровней энергии для различных типов трехцентровой связи. Электронодефицитная связь B–H–B нелинейна, электроноизбыточная связь F–Xe–F линейна, водородная связь A–H···B может быть линейной или нелинейной в зависимости от образующих ее соединений

3.7. Водородные соединения элементов [64–66]

Водород соединяется со многими элементами, образуя с ними бинарные гидриды MH_x (или M_mH_n). Гидриды образуют все элементы главных групп за исключением благородных газов и, возможно, индия и таллия, а также все уже изученные лантаниды и актиниды. Гидриды образуют также более электроположительные переходные элементы, особенно Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf и в меньшей степени V, Nb, Ta, Cr, Cu, Zn. Гидриды других переходных элементов или не существуют, или плохо изучены, за исключением палладия, который в этом отношении исследован лучше всех других металлов [67]. Итог сказанному подводит рис. 3.12, на котором приведены идеализированные формулы известных гидридов, хотя многие элементы *d*- и *f*-блоков образуют фазы переменного состава.

Бинарные гидриды элементов традиционно подразделяют на различные классы в соответствии с предполагаемой природой связи: ионные, металлические, ковалентные, полимерные и «промежуточные» или «пограничные». Однако такую классификацию нельзя признать удовлетворительной, так как природа связи во многих случаях понята еще плохо. Кроме того, эта классификация не обращает внимания на почти непрерывное изменение свойств (а значит и типов связи?) между членами различных классов. Вряд ли правильно также утверждать, что различные типы связи взаимно исключают друг друга; наоборот, более вероятно, что во многих случаях присутствует более чем один тип связи. Такая ситуация характерна не только для гидридов. Примерно так же обстоит дело с бинарными галогенидами, оксидами, сульфидами и др. Это напоминает нам, что различные модели химической связи представляют лишь сильно упрощенные предельные случаи, а в большинстве реальных систем ситуация значительно сложнее, чем это может быть описано какой-либо моделью. Например, оксиды можно было бы классифицировать на ионные (MgO), металлические (TiO, ReO_3), ковалентные (CO_2), полимерные (SiO_2) или промежуточные между этими классами, хотя адекватная теория связи могла бы указать на произвольную природу этих определений, которые просто подчеркивают конкретные особенности всей совокупности молекулярных орбиталей и их заселенности электронами.

Металлы 1-й и 2-й групп периодической системы непосредственно реагируют с водородом, образуя белые кристаллические стехиометрические гидриды состава MX и MX_2 соответственно. Солеобразный характер этих соединений был понят в 1916 г. Г. Льюисом, предположившим, что они содержат гидрид-ион H^-. Вскоре после этого (1920 г.) К. Моерс показал, что при электролизе расплавленного LiH (т. пл. 692 °C) соответствующее количество водорода действительно выделяется на аноде, тогда как другие гидриды разлагаются до достижения ими температуры плавления. Как и следовало ожидать, модель ионной связи в наибольшей степени применима к более тяжелым (с бóльшим размером атома) элементам каждой группы, а ковалентность более выражена у гидри-

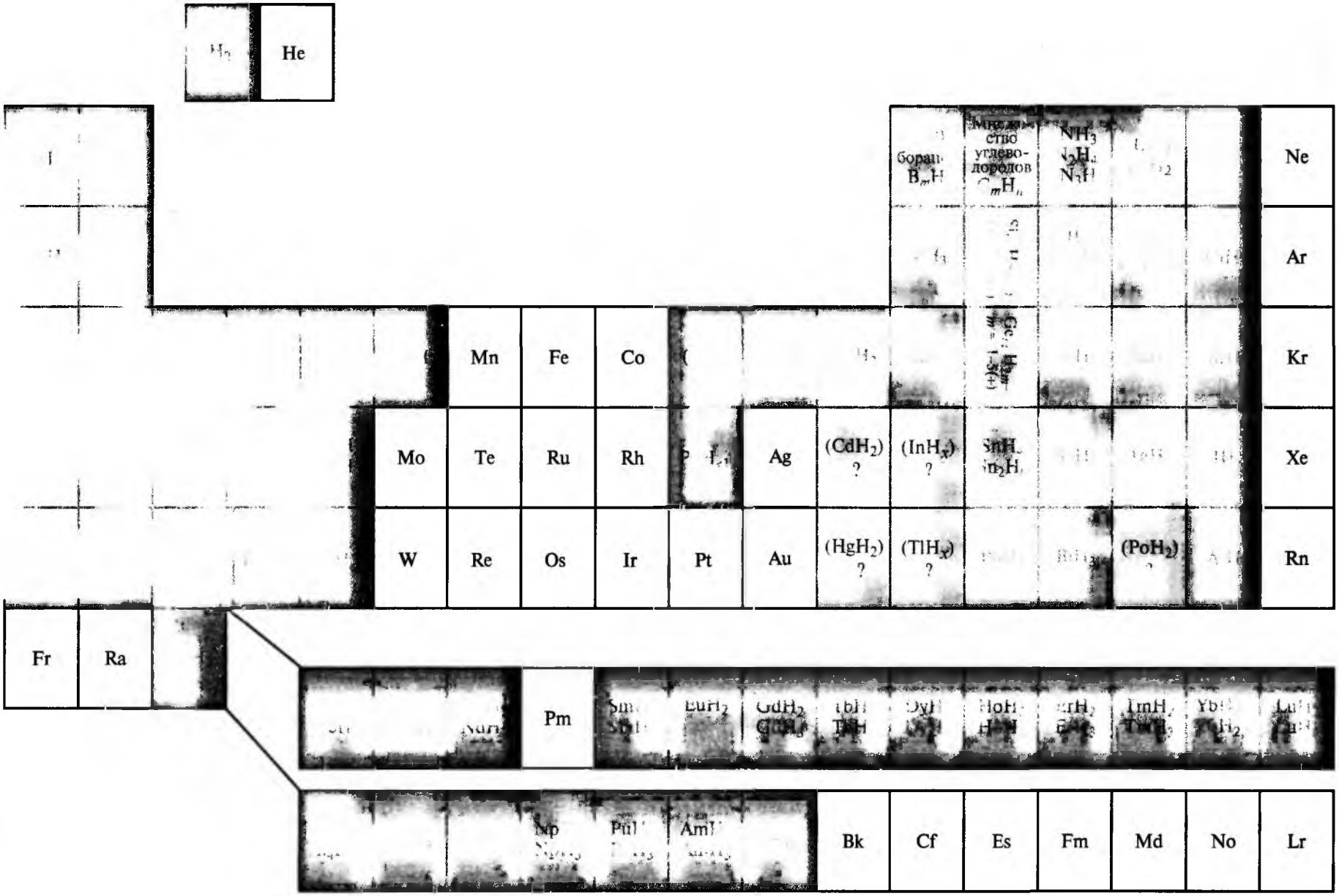


Рис. 3.12. Водородные соединения элементов

дов легких элементов — LiH, MgH_2 и особенно у BeH_2, который лучше всего описывать с помощью полимерных ковалентных мостиковых связей. Рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показали, что гидриды щелочных металлов имеют кубическую структуру NaCl (с. 230), гидрид магния MgH_2 кристаллизуется в тетрагональной структуре TiO_2 (тип рутила) (т. 2, с. 299), а CaH_2, SrH_2 и BaH_2 — в ромбической структуре типа $PbCl_2$ (с. 360). Радиус гидрид-иона H^- ($1s^2$) значительно изменяется в зависимости от природы металла вследствие легкой деформируемости электронной пары, окружающей протон. Приведенные ниже типичные значения можно сопоставить с $r(F^-) \approx 0{,}133$ нм и $r(Cl^-) \approx 0{,}184$ нм.

Соединение	MgH_2	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	Свободный H^- (расчет)
$r(H^-)$, нм	0,130	0,137	0,146	0,152	0,154	0,152	0,208

Минимальное расстояние M–M в этих соединениях часто меньше, чем в самом металле, что не должно удивлять, так как это общая особенность многих соединений, в которых имеется заметное разделение заряда. Например, наименьшее межатомное расстояние Ca–Ca в металлическом кальции составляет 0,393 нм, в CaH_2 — 0,360 нм, в CaF_2 — 0,380 нм и в CaO — всего 0,340 нм (почему?).

Термическая устойчивость гидридов щелочных металлов уменьшается от лития к цезию. Температура, при которой в результате обратимой диссоциации давление водорода достигает 10 мм рт. ст., равна ~550 °C для LiH, ~210 °C для NaH и KH, ~170 °C для RbH и CsH. Соответствующие величины для гидридов щелочноземельных металлов таковы: CaH_2 — 885 °C, SrH_2 — 585 °C, BaH_2 –230 °C, а для MgH_2 — всего 85 °C. Реакционная способность гидридов заметно зависит от их чистоты и дисперсности и возрастает от лития к цезию и от кальция к барию, при этом CaH_2 несколько менее активен, чем LiH. Реакция двух последних соединений с водой служит удобным источником водорода, тогда как NaH реагирует с водой еще более бурно, чем сам натрий. RbH и CsH самопроизвольно воспламеняются в сухом воздухе.

Переходя далее к 3-й группе и обращаясь к рис. 3.12, мы видим, что гидриды предельной стехиометрии MH_2 образуют также Sc, Y, La, Ac и почти все лантаниды и актиниды. В особом случае EuH_2 (Eu^{II} $4f^7$) и YbH_2 (Yb^{II} $4f^{14}$) гидриды изоструктурны с CaH_2, и модель ионной связи дает приемлемое описание наблюдаемых свойств; однако YbH_2 способен поглощать водород вплоть до состава, близкого к $YbH_{2,5}$. Другие гидриды имеют кристаллическую структуру флюорита (CaF_2) (с. 120), а лишний валентный электрон делокализован, чем обусловлена значительная металлическая проводимость таких гидридов. Например, LaH_2 представляет собой темно-серое хрупкое вещество с проводимостью около 10 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ (~1% от проводимости металлического лантана). При дальнейшем поглощении водорода проводимость плавно снижается до $< 10^{-1}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для кубической фазы LaH_3 (ср. с $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ для YbH_2). Гидриды других элементов 3-й группы, а также лантанидов и актинидов похожи на гидриды лантана.

Ведется оживленная полемика относительно интерпретации этих и других свойств гидридов и гидридных фаз элементов *d*- и *f*-блоков [64, 66], в ходе которой представляются убедительные аргументы в пользу присутствия в них как гидрид-иона H^-, так и протонов H^+. Эти трудности снова возвращают нас к проблемам, сопровождающим любую классификацию, основанную на предполагаемом типе связи, и подтверждают, что феноменологический подход, который описывает наблюдаемые свойства, служит более надежным основанием для дискуссии. Так, преимущественно ионная природа фазы не может быть надежно обоснована исходя из кристаллической структуры или из рассчитанных энергий решетки, так как многие металлические сплавы кристаллизуются в структуре типа NaCl или CsCl (например, LaBi, β-латунь и др.), а расчеты энтальпии, как известно, нечувствительны к типу связи.

Гидриды предельного состава MH_3 имеют сложные структуры, и есть основания полагать, что третий атом водорода иногда связан в кристалле менее прочно. В гидридах легких (т.е. с бóльшим размером атомов) лантанидов La, Ce, Pr, Nd водород занимает октаэдрические позиции, и LaH_3 имеет кубическую структуру Li_3Bi [57]. Гидриды Y и более тяжелых лантанидов Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm и Lu, а также актинидов Np, Pu и Am кристаллизуются в гексагональной структуре HoH_3. Это весьма сложная структура, основанная на расширенной элементарной ячейке, содержащей 6 атомов Ho и 18 атомов H [68]. Идеализированная структура представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку атомов Ho с 12 тетраэдрически координированными и 6 октаэдрически координированными атомами H. Однако, чтобы освободить пространство для достаточно больших атомов Ho, расположенные рядом пáры тетраэдрических атомов H слегка смещены и, кроме того, наблюдается более существенное смещение «ок-

таэдрических» атомов H к плоскостям атомов Ho, вследствие чего два атома H оказываются фактически на этих плоскостях в тригональном окружении тремя атомами гольмия. Таким образом, в структуре присутствуют три типа атомов водорода, имеющих соответственно окружение из 14, 11 и 9 соседних атомов водорода в искаженных тригональной, октаэдрической и тетраэдрической позициях. Каждый атом H имеет три соседних атома Ho на расстояниях 0,210, 0,217 или 0,224–0,299 нм соответственно, а каждый атом гольмия — 11 соседних атомов водорода: девять на расстояниях 0,210–0,229 нм и два на расстояниях 0,248 нм. Трижды координированный водород весьма необычен и встречается еще только в сложной кубической фазе гидрида тория Th_4H_{15}.

Уран образует два гидрида стехиометрического состава UH_3. Обычная β-форма имеет сложную кубическую структуру и является единственной формой, если вещество получают при температуре выше 200 °C. Ниже этой температуры увеличивается количество немного более плотной кубической α-формы, которая переходит в β-фазу при нагревании до 250 °C. Обе фазы ферромагнитны и обладают металлическими свойствами. Гидрид урана обычно используют как исходный материал при синтезе соединений урана, поскольку он тонкодисперсен и очень реакционноспособен. Он применяется также для очистки и регенерации газообразного водорода (или дейтерия).

Гидриды Ti, Zr и Hf отличаются значительным непостоянством состава и строения. При достаточной чистоте их предельные фазы MH_2 образуют тяжелые, металлического вида кристаллы со структурой флюорита (TiH_2) или с объемноцентрированной тетрагональной структурой (ZrH_2, HfH_2, ThH_2), но имеется также несколько фаз переменного состава и сложного строения, с несколькими расстояниями M–H, в которых наблюдается дефицит водорода [57, 64, 66]. Эти фазы (и подобные фазы на основе Y, Ce и Nb) интенсивно изучались в последние годы в связи с их возможным применением в качестве замедлителей, отражателей и компонентов защиты в высокотемпературных мобильных ядерных реакторах.

Гидриды с промежуточными или металлическими свойствами образуют также V, Nb и Ta, но они намного менее устойчивы по сравнению с рассмотренными выше соединениями, а их состав изменяется в широких пределах. Хром также образует гидрид CrH, который лучше синтезировать электролитически, а не посредством прямой реакции металла с водородом. Он имеет структуру анти-NiAs (с. 519). У большей части других элементов в этой области периодической таблицы химическое сродство к водороду выражено слабо или вовсе отсутствует, что дало повод к выражению «водородный пробел» («*hydrogen gap*»). Важным исключением является система палладий–водород, которая обсуждается на с. 475 (т. 2).

Гидриды элементов следующих далее главных групп периодической системы не представляют особых трудностей для классификации, и их целесообразнее рассматривать при обсуждении химии отдельных элементов. Многие из этих гидридов представляют собой ковалентные молекулярные соединения, хотя, как уже отмечалось выше, некоторые из них могут быть ассоциированы посредством водородных связей. Особого внимания заслуживают катенация, свойственная элементам 14-й группы, и сложность состава и строения гидридов бора (с. 150). Гидриды алюминия, галлия, цинка (и бериллия) склонны к еще более существенной ассоциации посредством связей M–H–M, но их исследование и детальное выяснение структуры оказались чрезвычайно трудными.

Следует упомянуть еще о двух важных группах гидридных соединений, которым уделяется много внимания в последующих главах. Первая — это группа комплексных гидридов металлов, к которой принадлежат $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $Al(BH_4)_3$ и т.д. [69]. Ко второй относятся соединения, в которых атом водорода выступает как монодентатный или бидентатный (мостиковый) лиганд в комплексах переходных элементов [70–73]. Число таких соединений постоянно растет, первыми из них были $[Fe(CO)_4H_2]$ и $[Co(CO)_4H]$, открытые в начале 1930-х гг. В. Хибером, а в настоящее время эта группа демонстрирует поразительное разнообразие структурных типов. Малый размер атомов водорода позволяет получать такие комплексы, как $[ReH_9]^{2-}$; известны также мостиковые комплексы, например линейный $[Cr_2(CO)_{10}H]^-$ и изогнутый $[W_2(CO)_9H(NO)]$. Комплексы с лигандом η^2-H_2 обсуждаются на с. 50–53. Особого внимания заслуживает также роль гидридных комплексов в гомогенном катализе.

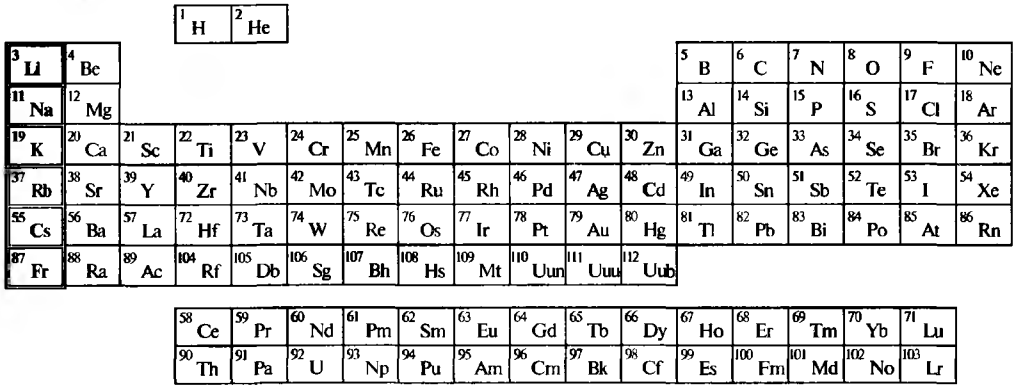
Литература

1 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3, Longmans, Green & Co, London, 1922.

2 K.M. Mackay, The element Hydrogen, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 1. K.M. Mackay, M.F.A. Dove, Deuterium and tritium, *ibid.*, Vol. 1, Chap. 3, Pergamon Press, Oxford,1973.

3 N.J. Kirchner, M.T. Bowers, *J. Chem Phys.*, **86**, 1301–1310 (1987).
4 M. Okumura, K.I. Yeh, Y.T. Lee, *J. Chem Phys.*, **88**, 79–91 (1988) и ссылки из этой статьи.
5 T.A. Czuppon, S.A. Knez, D.S. Newsome, Hydrogen, in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 13, Wiley, New York, 1995, pp. 838–894.
6 P. Häussinger, R. Lohmüller, A.M. Watson, Hydrogen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edn., Vol. A13, WCH, Weinheim, 1989, pp. 297–442.
7 C.-H. Cheng, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5969–5970 (1978).
8 D.P. Gregory, The hydrogen economy, Chap. 23 in *Chemistry in the Environment*, Readings from *Scientific American*, 1973, pp. 219–227.
9 L.B. McGown, J. O'M. Bockris, *How to Obtain Abundant Clean Energy*, Plenum, New York, 1980, 275 pp. L.O. Williams, *Hydrogen Power*, Pergamon Press, Oxford, 1980, 158 pp.
10 C.J. Winter, J. Nitsch (eds.), *Hydrogen as an Energy Carrier*, Springer Verlag, Berlin, 1988, 377 pp.
11 B. Bogdanović, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 262–273 (1985).
12 G. Vasaru, D. Ursu, A. Mihăilă, P. Szent-Györgyi, *Deuterium and Heavy Water*, Elsevier, Amsterdam, 1975, 404 pp.
13 H.K. Rae (ed.), *Separation of Hydrogen Isotopes*, ACS Symposium Series No. 68, 1978. 184 pp.
14 L. Melander, W.H. Saunders, *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, Wiley, New York, 1980, 331 pp.
15 E.A. Evans, *Tritium and ins Compounds*, 2nd edn., Butterworths, London, 1974, 840 pp. E.A. Evans, D.C. Warrell, J.A. Elvidge, J.R. Jones, *Handbook of Tritium NMR Spectroscopy and Applications*, Wiley, Chichester, 1985, 249 pp.
16 H. Andres, H. Morimoto, P.G. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 627–628 (1990).
17 D.S. Moore, S.D. Robinson, *Chem. Soc. Revs.*, **12**, 415–452 (1983).
18 A. Dedieu (ed.), *Transition Metal Hydrides*, VCH, Berlin, 1991, 416 pp.
19 T.P. Fehlner, *Polyhedron*, **9**, 1955–1963 (1990).
20 G.J. Kubas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 61–62 (1980).
21 G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.I. Swanson, P.I. Vergamini, H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 452–454 (1984).
22 G.J. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 120–128 (1988).
23 R.H. Crabtree, D.G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 229–338 (1988); R.H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 95–101 (1990).
24 A.G. Ginzburg, A.A. Bagatur'ants, *Organomet. Chem. in USSR*, **2**, 111–126 (1989).
25 X.L.R. Fontaine, E.H. Fowles, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 482–483 (1988).
26 M.T. Haward, M.W. George, S.M. Howdle, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 913–915 (1990).
27 M.T. Haward, M.W. George, P. Hamley, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1101–1103 (1991).
28 R.H. Crabtree, D.G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3124–3125 (1984).
29 X.-L. Luo, R.H. Crabtree *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 189–190 (1990).
30 T. Angliguie, B. Chaudret, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 155–157 (1989).
31 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8725–8726 (1988). См. также L.D. Field, A.V. George, E.Y. Malouf, D.J. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 931–933 (1990).
32 L. Brammer, J. A.K. Howard, O. Johnson, T.F. Koetzle, J.L. Spencer, A.M. Stringer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 241–243 (1991).
33 D.M. Heinekey, N.G. Payne, G.K. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2303–2305 (1988).
34 G.A. Ozin, J. Garcia-Prietò, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3099–3100 (1986).
35 F.A. Cotton, R.L. Luck, *Inorg. Chem.*, **30**, 767–774 (1991).
36 C. Hampton, W.R. Cullen, B.R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6918–6919 (1988). Здесь P–N — это сложный замещенный ферроценовый лиганд. См. также A.M. Joshi, B.R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1785–1786 (1989).
37 M. Cazanoue, Z. He, D. Neilbecker, R. Mathieu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 307–309 (1991).
38 R.P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2nd edn. Chapman & Hall, London, 1973, 223 pp.
39 A.I. Vogel, *Quantitative Chemical Analysis*, 5th edn., Sections 2.12–2.27, pp. 31–60. Longman, London, 1989.
40 A. Hulanicki, *Reactions of Acids and Bases in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood (Wiley), Chichester, 1987, 308 pp.
41 D. Rosenthal, P. Zuman, Acis-base equilibriua, buffers and titrations in water, Chap. 18 in I.M. Kolthoff, P.J. Elving (eds.), *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd edn., Vol. 2, Part 1, 1979, pp. 157–236. Последующие главы (с. 237–440) посвящены кислотно-основным равновесиям и титрованию в неводных растворах.
42 L.G. Sillén, *Q. Rev. (London)*, **13**, 146–168 (1969); *Pure Appl. Chem.*, **17**, 55–78 (1968).
43 C.H. Rochester, *Acidity Functions*, Academic Press, London, 1970, 300 pp.
44 G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985, 371 pp.
45 О. Пиментел, А. Мак-Клелан, *Водородная связь*, пер. с англ. — М.: Мир, 1964.
46 W.C. Hamilton, J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W.A. Benjamin, New York, 1968, 284 pp.
47 J. Emsley, *Chem. Soc. Revs.*, **9**, 91–124 (1980).
48 R. Taylor, O. Kennard, W. Verichel, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 244–248 (1984).
49 J.L. Alonso, E.D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1248–1251 (1980).
50. V. Cody, J. Hazel, D. Langs, *Acta Crystallogr.*, **B33**, 905–7 (1977).
51 S.H. Whitlow, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 1914–1919 (1972).
52 R.L. Harlow, C. Li, M.P. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 818–819 (1984).
53 P. Ahlberg, O. Davidsson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 623–624 (1987).
54 Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, пер. с англ. — М., 1978.
55 H.-G. Unruh, Ferroelectrics, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A10, VCH, Weinheim, 1987, pp. 309–321 (и приведенные в этой статье ссылки).
56 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd edn., Chap. 12, Cornell University Press, Ithaca, 1969. (Есть русский перевод 1-го изд. Л. Паулинг, *Природа химической связи*. — М.: Госхимиздат, 1947.)
57 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.
58 G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, 1991, 567 pp.

59 A.C. Legon, D.J. Millen, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 71–78 (1992).
60 P.A. Collman, Chap. 3 in H.F. Schaeffer (ed.), *Applications of Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, 1977.
61 J. Emsley, *Polyhedron*, **4**, 489–490 (1985).
62. J. Emsley, O.P.A. Hoyte, R.E. Overill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 225 (1977).
63 H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1316–1332 (1977).
64 K.M. Mackay, *Hydrogen Compounds of the Metallic Elements*, E. and F.N. Spon, London, 1966, 168 pp.; Hydrides, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973.
65 E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971, 785 pp.
66 W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz (eds.), *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, 1968, 791 pp.
67 F.A. Lewis, *The Palladium-Hydrogen System*, Academic Press, London, 1967, 178 pp.
68 M. Mansmann, W.E. Wallace, *J. de Physique*, **25**, 454–459 (1964).
69 A. Hajos, *Complex Hydrides*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 398 pp.
70 J.C. Green, M.L.H. Green, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Chap. 48, Pergamon Press, Oxford, 1973.
71 H.D. Kaesz, R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, **72**, 231–281 (1972).
72 A.P. Humphries, H.D. Kaesz, *Progr. Inorg. Chem.*, **25**, 145–222 (1979).
73 G.L. Geoffroy, *Progr. Inorg. Chem.*, **27**, 123–151 (1980).



4 Литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций

4.1. Введение

Щелочные металлы образуют однородную группу исключительно активных элементов и хорошо иллюстрируют сходство и закономерности, вытекающие из периодического закона (см. гл. 2). Их физические и химические свойства можно легко объяснить, исходя из их простой электронной конфигурации ns^1, поэтому они разносторонне изучены всевозможными экспериментальными и теоретическими методами. Соединения натрия и калия известны с древних времен; оба элемента имеют важное значение для жизни животных. Они также занимают большое место в розничной и оптовой торговле и химической промышленности. Литий был впервые идентифицирован как самостоятельный химический элемент в начале XIX в., однако стал применяться в промышленных масштабах лишь около 40 лет назад. Рубидий и цезий вызывают интерес с научной точки зрения, однако в промышленности пока используются мало. Франций, неуловимый элемент номер 87, существует в природе лишь короткое время благодаря малому периоду полураспада, поэтому и был открыт лишь в 1939 г.

4.2. Элементы

4.2.1. Открытие и выделение

Впечатляющий успех (в 1807 г.) Гемфри Дэви (которому тогда было 29 лет) в выделении металлического калия электролизом расплавленного едкого кали (KOH) слишком хорошо известен, чтобы обсуждать его подробно [1]. Через несколько дней тем же способом он получил из расплавленного едкого натра шарики расплавленного натрия. Предыдущие эксперименты с водными растворами были неудачными из-за высокой реакционной способности этих новых элементов. Названия, выбранные Дэви, отражают происхождение этих элементов (*sodium* — из соды (*soda*), *potassium* — из поташа (*potash*)).

Литий был признан новым щелочным металлом А. Арфведсоном в 1817 г., когда он работал ассистентом в лаборатории Й. Берцелиуса. Он заметил, что соединения лития похожи на соединения натрия и калия, однако его карбонат и гидроксид менее растворимы в воде. Впервые литий был выделен из слоистого силикатного минерала петалита $LiAlSi_4O_{10}$. Арфведсон показал также, что он содержится в сподумене (силикатный пироксен) $LiAlSi_2O_6$ и в лепидолите (слюда), который имеет приблизительный состав $K_2Li_3Al_4Si_7O_{21}(OH,F)_3$. Он выбрал название литий (от греческого λιθος — камень) в противовес растительному происхождению открытых Дэви натрия и калия. Дэви выделил металлический литий в 1818 г. электролизом расплавленного Li_2O.

Рубидий был открыт как примесь в лепидолите Р. Бунзеном и Г. Кирхгоффом в 1861 г. через несколько месяцев после открытия ими же цезия (1860 г.) в минеральных водах. Эти два элемента стали первыми из элементов, открытых с помощью спектрального анализа, который был изобретен Бунзеном и Кирхгоффом годом ранее (в 1859 г.). Их названия отражают цвета наиболее ярких линий в их спектрах (от латинского *rubidus* — глубокий красный, *caesius* — небесно-голубой).

Франций был впервые обнаружен в 1939 г. в результате элегантной радиохимической работы Маргарит Перей, которая назвала элемент в честь своей

страны. Он присутствует в природе в следовых количествах, образуясь в результате редкого (1,38%) распада ^{227}Ac в ряду ^{235}U:

$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow[t_{1/2}\ 21{,}77\ лет]{\alpha(1{,}38\%)} {}^{223}_{87}Fr \xrightarrow[21{,}8\ мин]{\beta^-} {}^{223}_{88}Ra \xrightarrow[11{,}43\ сут]{\alpha}$$

Его общее содержание оценивается в $2 \cdot 10^{-22}$%, что соответствует всего лишь 15 г в километровой толще земной коры. С помощью ядерных реакций получены и другие изотопы франция, однако они имеют еще меньший период полураспада, чем ^{223}Fr, — β^--излучатель с периодом полураспада 21,8 мин. Из-за высокой радиоактивности франция можно работать лишь со следовыми количествами этого элемента.

4.2.2. Распространенность и нахождение в природе

Несмотря на химическое сходство, литий, натрий и калий, как правило, не встречаются вместе в природе, в основном, из-за различий в атомных размерах (см. табл. 4.2 на с. 80). Литий обычно присутствует в железо-магниевых минералах, где он частично замещает магний. Его содержание в горных породах земной коры не превышает $1{,}8 \cdot 10^{-3}$% (по массе), что отражает относительно малую распространенность элемента во Вселенной (см. гл. 1). По распространенности литий близок к галлию ($1{,}9 \cdot 10^{-3}$%) и ниобию ($2{,}0 \cdot 10^{-3}$%). Наиболее важный минерал — сподумен $LiAlSi_2O_6$, большие месторождения которого имеются в США, Канаде, Бразилии, Аргентине, бывшем СССР, Испании, Китае, Зимбабве и Конго. Промышленное применение лития и его соединений обсуждается в дополнении 4.1. Мировое производство соединений лития в пересчете на металл в 1994 г. составило 5700 т (что эквивалентно 30 тыс. т карбоната лития), из них более 70% приходится на долю США.

Натрий (2,27%) — седьмой по распространенности элемент в земной коре и пятый из наиболее распространенных металлов (после алюминия, железа, кальция и магния). Калий (1,84%) — следующий по распространенности элемент после натрия. Огромные отложения солей натрия и калия в относительно чистом виде существуют на всех континентах; они образовались в результате испарения древних морей. Этот процесс продолжается и в настоящее время в озере Солт-Лейк (штат Юта), Мертвом море и других местах. Натрий встречается в виде каменной соли (NaCl), а также карбоната (трона), нитрата (селитра), сульфата (мирабилит), бората (бура, кернит) и т.д. Калий встречается в виде простого хлорида (сильвин), а также двойного хлорида $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит) и безводного сульфата $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (лангбейнит). Неиссякаемые запасы NaCl имеются в природных рассолах и океанических водах (около 30 кг $\cdot$ м$^{-3}$). Подсчитано, что каменная соль в количестве, эквивалентном содержанию NaCl в мировом океане, занимала бы объем 19 млн км^3 (на 50% больше, чем общий объем Североамериканского континента выше уровня моря). Призма такого объема, имеющая площадь основания 1 км^2, была бы в 47 раз выше, чем расстояние от Земли до Луны. Отметим также, что хотя натрий и калий почти одинаково распространены в горных породах, в океане натрия примерно в 30 раз больше, чем калия. Это связано, в частности, с тем, что соли калия, содержащие большие анионы, менее растворимы, чем соли натрия; к тому же калий более прочно связывается в комплексных силикатах и алюмосиликатах в почве (ионный обмен в глинах). Кроме того, калий, который выщелачивается из горных пород, в большей степени поглощается растениями, в то время как натрий может продвигаться к морю. Калий — важный элемент для растений, рост диких растений часто ограничивается доступностью калия.

Огромная роль NaCl в химической индустрии обсуждается в дополнении 4.2, а информация о солях калия изложена в дополнении 4.3.

Рубидий ($7{,}8 \cdot 10^{-3}$%, как у никеля, меди и цинка) и цезий ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$%, как у брома, гафния и урана) значительно менее распространены, чем натрий и калий, и лишь недавно стали доступны в заметных количествах. Чистые рубидийсодержащие минералы неизвестны; большую часть его получают в качестве побочного продукта при производстве лития из лепидолита. Цезий встречается в гидратированном алюмосиликате поллуците $Cs_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$; его единственное промышленное месторождение находится в провинции Манитоба (Канада). Цезий (как и рубидий) получают как пробочный продукт при производстве лития. Рост интереса к литию с целью использования в термоядерных процессах с 1958 г. вместе с широким применением в автомобильных смазках (с. 76) сделали соединения рубидия и цезия значительно более доступными, чем прежде: годовое производство каждого из них составляет около 5 т.

Дополнение 4.1. Литий и его соединения [2–4]

Поразительное превращение лития из узкоспециального продукта в продукт многотоннажного производства за последние три десятилетия связано со многими ценными свойствами его соединений. В оптовой продаже имеется около 35 соединений лития, примерно такое же число доступно в небольших количествах для исследований. В промышленности литий в основном используется в виде стеарата лития, который применяется как загуститель и желирующий агент при превращении масел в консистентные смазки. Эти многоцелевые смазки сочетают инертность к действию воды с высокой устойчивостью к низким (–20 °C) и высоким (более 150 °C) температурам. Они легко получаются из $LiOH \cdot H_2O$ и животного или другого природного жира и занимают почти половину всего рынка автомобильных смазок в США.

Карбонат лития — наиболее важное соединение лития, получаемое в промышленности; он служит исходным веществом для производства большинства других его соединений. Он также используется в качестве флюса для нанесения фарфоровой эмали и в производстве специальных закаленных стекол (замещает более крупные ионы натрия). Литий или сразу вводится в состав стекла, или натриевое стекло погружают в ванну с расплавом солей, содержащих ионы лития, чтобы вызвать обмен катионов на его поверхности. Еще одно применение Li_2CO_3 — в производстве алюминия — резко возросло в последние годы, так как он позволяет на 7–10% увеличивать количество продукции за счет снижение температуры плавления электролита и увеличения силы тока. Кроме того на 25–50% уменьшается нежелательное выделение фтора, и стоимость продукции заметно снижается.

Металлический литий был впервые использован в промышленных целях (в 1920-е гг.) в виде сплава со свинцом для закаленных подшипников; в настоящее время он используется для производства высокопрочных легких алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении. С магнием литий образует чрезвычайно прочный легкий сплав, который используется для изготовления бронированных пластин и элементов космических аппаратов. Например, сплав LA141, имеющий плотность 1,35 $г \cdot см^{-3}$, содержит 14% лития, 1% алюминия и 85% магния. Еще одно применение в металлургии — использование LiCl в качестве флюса при пайке алюминиевых частей автомобиля.

Гидроксид лития LiOH применяется в производстве смазок на основе стеарата лития (см. выше) и для абсорбции CO_2 в закрытых помещениях, например в космических кораблях (малый вес) и на подводных лодках. **Гидрид лития LiH** используется для получения водорода для военных, метеорологических и других целей, а LiD находит применение в термоядерном оружии и некоторых исследованиях (см. с. 25). Широко известно важное значение **$LiAlH_4$**, **Li/NH_3** и **литий-органических реагентов** в синтетической органической химии, хотя эти соединения составляют лишь малую часть всего производимого лития. К другим областям специального применения относится растущее потребление сегнетоэлектриков, таких как **$LiTaO_3$**, для модулирования лазерных лучей (с. 62) и увеличивающееся использование термолюминесцентного LiF в рентгеновской дозиметрии.

Возможно, наиболее поразительное новое применение связано со сделанным в 1949 г. открытием, что небольшие (1–2 г) дозы Li_2CO_3 при пероральном приеме приводят к эффективному воздействию на маниакально-депрессивные психозы. Механизм воздействия еще не совсем понятен, но побочных явлений пока не обнаружено. Такие дозы поддерживают содержание лития в крови около 1 $ммоль \cdot л^{-1}$; его действие может быть связано с влиянием лития на баланс Na/K и (или) Mg/Ca, так как литий проявляет химическое сходство с обеими парами элементов.

В будущем аккумуляторы на основе Li/FeS_x, возможно, станут перспективными накопителями избытка электроэнергии, который возникает в период непиковых нагрузок, и «чистыми» бесшумными источниками энергии для электромобилей. Эти батареи похожи на обычные свинцовые кислотные аккумуляторы наличием твердых электродов (отрицательный из сплава Li/Si, положительный из FeS_x) и жидкого электролита (расплав LiCl/KCl при 400 °C). К другим системам, существующим пока в виде опытных образцов, относятся ячейки Li/S и Na/S (см. т. 2, с. 34).

4.2.3. Производство и использование металлов

Содержание лития в большинстве руд составляет 1–3%; флотацией его повышают до 4–6%. Сподумен $LiAlSi_2O_6$ нагревают до ~1100 °C, чтобы превратить α-форму в более легкую и хрупкую β-форму, которую затем промывают H_2SO_4 при 250 °C и выщелачивают водой в виде $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Обработка с помощью Na_2CO_3 и HCl дает нерастворимый Li_2CO_3 и LiCl. По другому способу хлорид можно получить прокаливанием промытой руды с известняком $CaCO_3$ при 1000 °C, затем выщелачиванием водой в виде LiOH и действием HCl. В США также широко используется добыча из природных рассолов. Металл получают электролизом расплавленной смеси 55% LiCl и 45% KCl при ~450 °C; первое промышленное производство было налажено концерном "Металлгезельшафт" в Германии в 1923 г. В настоящее время ежегодное мировое производство составляет около 1000 т металлического лития. Соединения лития производятся, конечно, в бóльших количествах; их промышленное применение уже обсуждалось в дополнении 4.1.

Металлический натрий производят в количестве тысяч тонн электролизом расплавленной эвтектической смеси 40% NaCl и 60% $CaCl_2$ при ~580 °C в ячейке Даунса (производство начато Дюпоном в 1921 г. в г. Ниагара-Фолс). Металлические натрий и кальций выделяются на цилиндрическом стальном катоде и поднимаются по охлаждаемой труб-

Дополнение 4.2. Производство и применение хлорида натрия [5–7]

В химической промышленности NaCl используется больше, чем любое другое вещество. По этому показателю к нему приближаются лишь фосфатные породы. Ежегодное мировое потребление этих веществ превышает 150 млн т (168,7 млн т NaCl в 1982 г.). Бóльшая часть производится в Европе (39%), Северной Америке (34%) и Азии (20%), в то время как на Южную Америку и Океанию приходится лишь по 3%, а на Африку — 1%. Каменная соль образует обширные подземные месторождения (нередко в сотни метров толщиной), которые содержат более 90% NaCl. Типичное Чеширское соляное месторождение (главный источник NaCl в Великобритании) занимает площадь 60×24 км и имеет толщину около 400 м. Одно это месторождение содержит более 10^{11} т соли. Подобные месторождения имеются в штате Нью-Мексико в США, в районе р. Саскачеван в Канаде и многих других местах. Методы добычи зависят от местных условий и дальнейшего использования соли. Например, в Великобритании 82% экстрагируется в виде рассола для непосредственного использования в химической промышленности и около 18% добывается в виде каменной соли, в основном для применения на дорогах; менее 1% получают за счет испарения на солнце. В США, наоборот, только 55% переводится в рассол, в то время как 32% добывается в виде каменной соли, 8% получают вакуумным испарением, 4% — испарением на солнце и 1% — кристаллизацией.

Большинство отраслей неорганической химической промышленности базируется на соли, это вещество положило начало химическому производству. Никола Леблан (1742–1806), врач герцога Орлеанского, в 1787 г. разработал удобный процесс получения NaOH из NaCl (патент 1791 г.). Этот первый крупномасштабный промышленный химический процесс стал огромным технологическим достижением Европы и играл важную роль на протяжении XIX века. Он, однако, не имел большого значения для США, так как сначала было дешевле импортировать продукт из Европы, а когда в последней четверти XIX в. химическая индустрия США начала активно развиваться, процесс Леблана был вытеснен электролитическим процессом. В 1874 г. мировое производство NaOH составило 525 тыс. т, из которых 495 тыс. т были получены по способу Леблана; к 1902 г. производство достигло 1800 тыс. т., но по способу Леблана были получены только 150 тыс. т. Тем не менее до сих пор остаются большие возможности для инноваций и развития хлоро-щелочного и родственных производств. Например, в последние годы в связи с требованиями охраны окружающей среды и экономичности наблюдается постепенный переход от электролиза в ртутных ячейках к диафрагменным и мембранным ячейкам [7]. Аналогично, аммиачный способ (Сольве) для получения Na_2CO_3 сворачивается из-за трудности утилизации побочных продуктов (NH_4Cl и $CaCl_2$), а также роста стоимости NH_3 и возможности прямой добычи троны $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Тесно связанные химические процессы, основанные на соли, представлены на схеме на рис. 4.1. Детали баланса процессов несколько различаются в разных странах, однако данные по использованию соли в США являются весьма типичными: из 34,8 млн т, использованных в 1982 г., 48% было потрачено для хлоро-щелочного процесса и производства Na_2CO_3, 24% — для посыпания дорог, 6% — в пищевой промышленности, 5% — для кормления животных, 5% — в различных производствах (например, для бумажной пульпы, получения текстиля, металлов, резин и масел), 2% — во всех других химических производствах, а остальные 10% — для различных других целей. Промышленное производство и использование этих веществ (например, NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4) обсуждается также в дополнении 4.4.

ке, в которой кальций затвердевает и падает обратно в расплав. Хлор, образующийся на центральном графитовом аноде, собирается под никелевым сводом и затем очищается. Калий таким способом получать нельзя, так как он слишком хорошо растворяется в расплавленном хлориде, чтобы всплывать на поверхность ячейки, и кроме того, легко испаряется при рабочих температурах, создавая опасные условия. Дополнительная трудность связана с образованием надпероксида, так как он реагирует с металлическим калием со взрывом. Поэтому промышленное производство металлического калия заключается в восстановлении расплавленного KCl металлическим натрием при 850 °C[1)].

Для получения металлических рубидия и цезия применяется аналогичный процесс с использованием металлического кальция при 750 °C и пониженном давлении.

Промышленное значение металлического натрия связано с его сильными восстановительными свойствами. Бóльшая часть производимого металла использовалась для получения $PbEt_4$ (или $PbMe_4$) — антидетонаторов для бензина — реакцией алкилхлоридов со сплавом натрия и свинца при высоком давлении. Сейчас эта область применения быстро сокращается из-за загрязнения окружающей среды. Еще одна важная область применения — производство титана, циркония и других металлов восстановлением их хлоридов;

[1)] Восстановление KCl натрием, на первый взгляд, противоречит обычному порядку реакционной способности (K > Na). Однако, при 850–880 °C устанавливается равновесие: $Na(г) + K^+(ж) \rightleftharpoons Na^+(ж) + K(г)$. Поскольку калий более летуч (см. с. 80), он испаряется легче; это смещает равновесие и способствует протеканию реакции. Фракционной перегонкой в насадочной колонне можно получить калий 99,5%-ной чистоты, но обычно для перевозки используют смеси натрия и калия. Сплавы, содержащие 15–55% натрия, являются при комнатной температуре жидкими, поэтому их легче транспортировать.

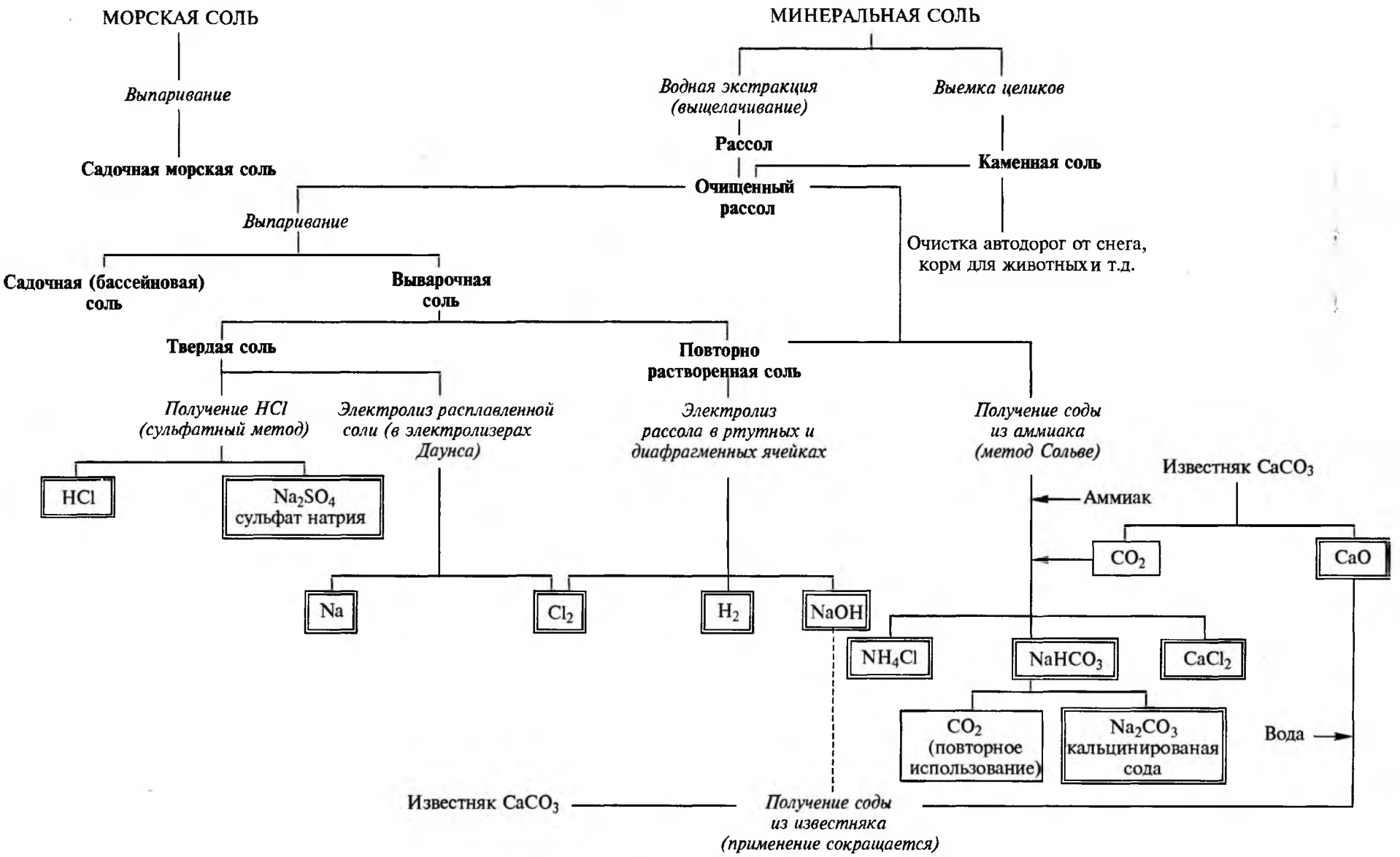


Рис. 4.1. Химические процессы, основанные на соли (NaCl)

Дополнение 4.3. Производство солей калия [8–10]

Наиболее важные минералы калия для химической промышленности — сильвин (KCl) и сильвинит (смешанная соль NaCl и KCl); используется также карналлит. Вода океанов содержит только ~0,06% KCl, хотя в некоторых внутренних водоемах и морях, таких как озеро Солт-Лейк или Мертвое море, его содержание может достигать 1,5%, что делает добычу экономически целесообразной. Растворимые минералы калия часто называют (неправильно) поташом; объемы промышленного производства всегда выражают в пересчете на K_2O. Массивные эвапоритовые пласты растворимых солей калия были впервые обнаружены в Штасфурте (Германия) в 1856 г., из них с 1861 по 1972 г. добывали поташ и каменную соль. Мировое производство в 1986 г. составило 28,6 млн т (в пересчете на K_2O); из них 35% было произведено в СССР и 24% — в Канаде.

В Великобритании доступные месторождения ограничиваются слоем толщиной около 11 м в районе Кливленд — Северный Йоркшир с общим запасом более 500 млн т. Возможна также добыча из рассолов. Так, Иордания имеет огромный завод, на котором ежегодно добывают миллионы тонн солей калия из Мертвого моря. Общее годовое производство в этой стране и Израиле сейчас такое же, как в США и Франции.

Калий — один из основных жизненно важных для роста растений элементов, и главным видом продукции (95%) являются калийные удобрения. Больше всего используется KCl; на его долю приходится более 90% калия, используемого в качестве удобрений. Применяют также K_2SO_4. Нитрат KNO_3 может служить отличным удобрением, но он имеет меньшее значение из-за высокой стоимости производства. Кроме использования в качестве удобрений KCl применяется в основном для производства KOH электролизом с использованием ртутного и мембранного процессов (около 0,7 млн т KOH во всем мире в 1985 г.). Он, в свою очередь, используется для получения других соединений и материалов, некоторые из них перечислены ниже (указано использование (в %) KOH в США в 1984 г.): K_2CO_3 — 25%, жидкие удобрения — 15%, мыло — 10%, жидкие моющие средства ($K_4P_2O_7$) — 9%, синтетический каучук — 5%, средства защиты урожая — 3%, $KMnO_4$ — 2%, другие химические реактивы — 26%, экспорт — 5%. Производство металлического калия сравнительно невелико; мировое производство в 1994 г. составило лишь ~500 т.

Основные области промышленного использования соединений калия (помимо KCl и KOH):

K_2CO_3 (из KOH и CO_2) используется, главным образом, для высококачественной декоративной стеклянной посуды, в оптических линзах, трубках цветных телевизоров и флуоресцентных лампах; его также применяют в производстве фарфора, красителей для тканей и пигментов.

KNO_3 — сильный окислитель, в настоящее время используется в производстве пороха и в пиротехнике, а также как удобрение.

$KMnO_4$ — окислитель, обесцвечивающее, отбеливающее и очищающее средство; больше всего применяется в производстве сахарина.

KO_2 используется в дыхательных аппаратах.

$KClO_3$ используется в малых количествах в спичках и взрывчатых веществах (с. 474; т. 2, 206).

KBr широко используется в фотографии и как обычный источник брома в органическом синтезе, раньше использовался как седативное средство.

Интересно отметить влияние катиона щелочного металла на свойства различных соединений и промышленных материалов. Например, мыло представляет собой соль щелочного металла, образующуюся при нейтрализации органической кислоты с длинной цепью, например стеариновой кислоты $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, действием MOH. Калиевое мыло мягкое и легкоплавкое, поэтому его используют в жидких моющих средствах. Натриевое мыло имеет более высокую температуру плавления и является основой для знакомого домашнего твердого мыла (кусковое мыло). Литиевое мыло имеют еще более высокую температуру плавления, поэтому его используют как загуститель для высокотемпературных смазочных масел и смазок; оно должно обеспечить контакт с металлом в условиях, когда масло само по себе вытекает.

меньшие количества расходуются для получения таких соединений, как NaH, NaOR и Na_2O_2. Диспергированный натрий является также ценным катализатором при производстве искусственных каучуков и резины. Растет его применение в качестве теплообменной жидкости в ядерных реакторах на быстрых нейтронах; низкая температура плавления натрия, низкая вязкость, малое сечение поглощения нейтронов в сочетании в чрезвычайно высокими теплоемкостью и теплопроводностью делает натрий (и его сплавы с калием) незаменимым материалом [11]. Ежегодное производство металлического натрия в США постепенно уменьшилось с 170 тыс. т в 1974 г. до 86 тыс. т в 1985 г. и продолжает сокращаться. Металлический калий, производство которого намного труднее и дороже, вырабатывается в значительно меньших количествах. Одна из важнейших областей применения — получение надпероксида KO_2 прямым сжиганием металла. Это соединение используется в дыхательных масках как запасной источник O_2 в шахтах, подводных лодках и космических кораблях:

$$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

$$4KO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KHCO_3 + 3O_2$$

4.2.4. Атомные и физические свойства

Простые вещества элементов 1-й группы — мягкие и легкоплавкие металлы, кристаллизующиеся в объемноцентрированных кубических решетках. Все они серебристо-белые, за исключением цезия, который имеет золотисто-желтый цвет [12] и является одним из трех интенсивно окрашенных металлов (два других — медь и золото, см. также с. 114; т. 2, 500, 550). Литий тверже, чем натрий, но мягче, чем свинец. Атомные свойства приведены в табл. 4.1, а основные физические свойства — в табл. 4.2. Другие физические свойства щелочных металлов, а также их химические свойства и промышленное применение расплавленных металлов описаны в монографии [11].

Литий имеет переменную атомную массу (с. 25), в то время как для натрия и цезия, имеющих по одному нуклиду, атомные массы постоянны и точно известны. Калий и рубидий имеют радиоактивные изотопы, однако их периоды полураспада настолько велики, что они не оказывают существенного влияния на атомные массы. Ранее уже отмечались большой размер и низкая энергия ионизации атомов щелочных металлов по сравнению с другими элементами (с. 31–33), что обуславливает характерные свойства элементов 1-й группы. В данной группе обычно наблюдается плавное изменение свойств. Слабая связь единственного валентного электрона приводит к низким температурам плавления и кипения, плотности и низким теплотам сублимации, испарения и диссоциации. Отметим, что элементы имеют большие атомные и ионные радиусы и очень высокие значения тепло- и электропроводности. Литий имеет самый маленький атом, самые высокие энергию ионизации, температуру плавления и теплоту атомизации; он также имеет самую низкую плотность при комнатной температуре из всех твердых веществ.

Все щелочные металлы придают пламени характерную окраску, что связано с легкостью возбуждения внешних электронов. Это наблюдение лежит в основе их аналитического определения методом пламенной фотометрии или атомно-абсорбционной спектроскопии. Цвета и длины волн (λ) основных линий испускания (или поглощения) приведены ниже, однако следует отметить, что эти линии относятся к разным переходам. Например, двойная D-линия натрия (589,0 и 589,6 нм) отвечает переходу $3s^1$–$3p^1$ в атомах натрия, которые образуются при восстановлении Na^+ в пламени, в

Таблица 4.1. Атомные свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомный номер	3	11	19	37	55	87
Число природных изотопов	2	1	2 + 1[a)]	1 + 1[a)]	1	1[a)]
Атомная масса	6,941(2)	22,989768(6)	39,0983(1)	85,4678(3)	132,90543(5)	(223)
Электронная конфигурация	[He]$2s^1$	[Ne]$3s^1$	[Ar]$4s^1$	[Kr]$5s^1$	[Xe]$6s^1$	[Rn]$7s^1$
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7	~375
Сродство к электрону, кДж · моль$^{-1}$	59,8	52,9	46,36	46,88	45,5	(44,0)
$\Delta H_{дисс}$, кДж · моль$^{-1}$	106,5	73,6	57,3	45,6	44,77	—
Металлический радиус, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	(0,180)
E° для M^+(р) + e^- → M(тв), В	−3,045	−2,714	−2,925	−2,925	−2,923	—

[a)] Радиоактивные изотопы: ^{40}K, $t_{1/2} = 1{,}277 \cdot 10^9$ лет; ^{87}Rb, $t_{1/2} = 4{,}75 \cdot 10^{10}$ лет; ^{223}Fr, $t_{1/2} = 21{,}8$ мин.

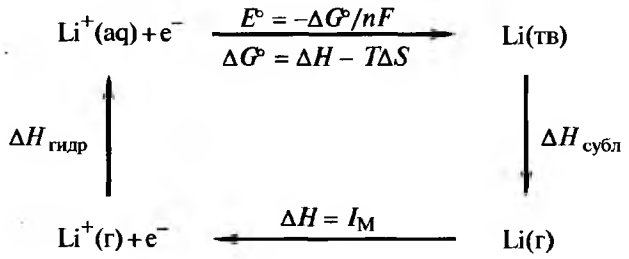
Таблица 4.2. Физические свойства щелочных металлов

Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Т. пл., °С	180,6	97,8	63,7	39,5	28,4
Т. кип., °С	1342	883	759	688	671
Плотность (20 °С), г · см$^{-3}$	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	2,93	2,64	2,39	2,20	2,09
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	148	99	79	76	67
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	162	108	89,6	82.0	78,2
Удельное электрическое сопротивление (25 °С), мкОм · см	9,47	4,89	7,39	13,1	20,8

то время как красная линия лития связана с образованием короткоживущих частиц LiOH.

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
Цвет	Малиновый	Желтый	Фиолетовый	Красно-фиолетовый	Голубой
λ, нм	670,8	589,2	766,5	780,0	455,5

Потенциал восстановления для лития на первый взгляд кажется аномальным. Это одно из свойств, которое не изменяется плавно с ростом атомного номера. Причина — маленькие размеры и очень высокая энергия гидратации свободного иона лития в газовой фазе. Стандартный потенциал восстановления $E°$ относится к реакции $Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(тв)$ и соответствует изменению свободной энергии $\Delta G° = -nFE°$. Энергия ионизации I_M, равная энтальпии газофазной реакции $Li(г) \longrightarrow Li^+(г) + e^-$, является лишь его частью, что видно из следующего цикла:



Оценка теплоты гидратации иона $Li^+(г)$ дает величину около 520 кДж · моль$^{-1}$, в то время как для $Na^+(г)$ она равна 405 кДж · моль$^{-1}$, а для $Cs^+(г)$ — лишь 265 кДж · моль$^{-1}$. Этот фактор, хотя против него действует значительно большее изменение энтропии в электродной реакции в случае лития (благодаря более сильному разрушению структуры воды ионом лития), является существенным и делает литий наиболее электроположительным из всех щелочных металлов (в соответствии с величиной электродного потенциала), несмотря на то, что он труднее всех из группы ионизируется в газовой фазе.

4.2.5. Химические свойства

Легкость, с которой внешний ns^1-электрон вовлекается в образование химической связи, в сочетании с очень высокой второй энергией ионизации щелочных металлов, хорошо объясняют как высокую химическую активность этих элементов, так и тот факт, что их степень окисления в соединениях никогда не превышает +1. Металлы имеют яркий блеск на свежем срезе, однако быстро тускнеют на воздухе из-за взаимодействия с кислородом и влагой. Реакции с галогенами протекают бурно, в некоторых случаях даже со взрывом. Все щелочные металлы реагируют с водородом (с. 69) и донорами протонов, такими как спирты, газообразный аммиак и даже алкины. Они также действуют как мощные восстановители по отношению ко многим оксидам и галогенидам и могут быть использованы для получения многих металлов или их сплавов.

Маленькие размеры атома лития часто приводят к появлению особых свойств у его соединений, по этой причине элемент часто называют аномальным. Например, он смешивается с натрием только выше 380 °C и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие щелочные металлы смешиваются друг с другом в любых соотношениях. (Тройной сплав, содержащий 12% натрия, 47% калия и 41% цезия, имеет самую низкую температуру плавления для металлических систем, равную –78 °C.) Литий во многом похож на магний. Это так называемое диагональное сходство является следствием близости ионных радиусов данных элементов: $r(Li^+)$ 0,076 нм, $r(Mg^{2+})$ 0,072 нм (для сравнения $r(Na^+)$ 0,102 нм). Открывший литий шведский химик Арфведсон первым отметил, что LiOH и Li_2CO_3 значительно менее растворимы, чем соответствующие соединения натрия и калия, и что карбонат лития (подобно $MgCO_3$) легче разлагается при нагревании. Аналогично LiF (как и MgF_2) гораздо менее растворим в воде, чем фториды других щелочных металлов из-за высокой энергии решетки, обусловленной малыми размерами как катиона, так и аниона. Напротив, соли лития с большими неполяризуемыми анионами, такими как ClO_4^-, значительно более растворимы, чем подобные соли других щелочных металлов, вероятно, из-за высокой энергии сольватации иона Li^+. По тем же причинам многие простые соли лития обычно гидратированы (с. 92), а безводные соли очень гигроскопичны: на большом сродстве к воде основано широкое применение рассолов LiCl и LiBr в осушителях и воздушных кондиционерах. Сходство лития и магния проявляется также в близком структурном родстве между содержащими водородные связи структурами $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ и $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, в которых сочлененные гранями

октаэдрические группы $[Li(H_2O)_6]^+$ поочередно заменяются меньшим числом дискретных групп $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ [13]. Сульфат лития в отличие от сульфатов других щелочных металлов не образует квасцов $[M(H_2O)_6]^+[Al(H_2O)_6]^{3+}[SO_4]_2^{2-}$, так как гидратированный катион лития слишком мал, чтобы занять соответствующие позиции в структуре квасцов.

Необычность лития проявляется в прямой реакции с молекулярным азотом с образованием нитрида Li_3N; ни один другой щелочной металл не обладает этим свойством, сближающим литий с магнием (последний легко образует Mg_3N_2). Учитывая размеры, можно ожидать, что литий тетраэдрически координирован азотом, однако, как отмечает А. Уэллс [13], для этого необходимо, чтобы 12 тетраэдров соединились в одной точке, что геометрически невозможно (теоретически такое возможно не более чем для 8 тетраэдров), поэтому Li_3N имеет уникальную структуру (см. с. 95), в которой у одной трети атомов лития по два ближайших атома азота (на расстоянии 0,194 нм), а у остальных — по три атома азота (на расстоянии 0,213 нм). Каждый атом азота окружен двумя атомами лития на расстоянии 0,194 нм и еще шестью на расстоянии 0,213 нм.

4.2.6. Растворы в жидком аммиаке и других растворителях [13]

Одна из наиболее интересных особенностей щелочных металлов — их легкая растворимость в жидком аммиаке с образованием ярко-синих метастабильных растворов с необычными свойствами. Они широко изучались, с тех пор как были впервые получены в 1863 г. Т. Вейлем[2]. Теперь известно, что подобные растворы в жидком аммиаке образуют также тяжелые щелочноземельные металлы (кальций, стронций и барий) и двухвалентные лантаниды европий и иттербий. Многие амины также проявляют эту способность, однако в меньшей степени, чем аммиак. Ясно, что растворимости способствует низкая энергия металлической решетки, низкие энергии ионизации и высокая энергия сольватации катионов. К наиболее удивительным свойствам таких растворов относятся их цвет, электропроводность и магнитная восприимчивость. Разбавленные растворы имеют одинаковую синюю окраску, что говорит о присутствии одинаковых окрашивающих частиц. При более высоких концентрациях растворы приобретают бронзовый цвет. Электропроводность разбавленных растворов примерно на порядок выше, чем соответствующая величина для полностью ионизированных в воде солей; по мере роста концентрации электропроводность сначала уменьшается до минимальной при концентрации ~0,04 моль·л$^{-1}$, а затем быстро растет до значений, характерных для жидких металлов. Разбавленные растворы парамагнитны, причем магнитная восприимчивость соответствует наличию одного свободного электрона на каждый атом металла; восприимчивость уменьшается с ростом концентрации, в области минимума электропроводности растворы становятся диамагнитными, а затем, при еще более высоких концентрациях — слабо парамагнитными.

Интерпретация этих необычных свойств всегда вызывала интерес. Хотя до сих пор остаются неясности в деталях, принято считать, что в разбавленных растворах щелочные металлы ионизованы с образованием катионов M^+ и квазисвободных электронов, которые распределены в пустотах растворителя (радиусом 0,300–0,340 нм), возникающих при замещении 2–3 молекул NH_3. Эти частицы имеют широкую полосу поглощения в ИК области с максимумом около 1500 нм, а коротковолновый «хвост» этой полосы придает растворам глубокую синюю окраску. «Пустотная» модель также объясняет тот факт, что растворение сопровождается значительным увеличением объема, так что плотности растворов существенно ниже, чем плотность самого жидкого аммиака. Изменение свойств с концентрацией лучше всего объясняется тремя равновесиями между пятью сольватированными частицами M, M_2, M^+, M^- и e^-:

$$M_{am} \rightleftharpoons M^+_{am};\ K \approx 10^{-2}$$

$$M^-_{am} \rightleftharpoons M_{am} + e^-_{am};\ K \approx 10^{-3}$$

$$(M_2)_{am} \rightleftharpoons 2M_{am};\ K \approx 2 \cdot 10^{-4}$$

Индекс «am» означает, что частицы растворены в жидком аммиаке и могут быть сольватированы. При очень низких концентрациях преобладает первое равновесие, а высокая ионная электропроводность обусловлена высокой подвижностью элект-

[2] На самом деле впервые это явление наблюдал, по-видимому, сэр Гемфри Дэви на 55 лет раньше; неопубликованная запись в его лабораторном журнале за ноябрь 1807 г. гласит: «Если 8 гранов (около 5 г) калия нагреть в газообразном аммиаке, он приобретает красивый металлический вид и постепенно становится чисто синего цвета».

ронов, которая примерно в 280 раз выше, чем подвижность катионов. Частицы M_{am} можно рассматривать как ионные пары, в которых M^+_{am} и e^-_{am} удерживаются вместе за счет кулоновских сил. По мере роста концентрации возрастает роль второго равновесия, благодаря которому подвижные электроны e^-_{am} связываются в комплексы M^-_{am}, и электропроводность падает. Одновременно частицы M_{am} начинают образовывать димеры $(M_2)_{am}$, в которых взаимодействие между двумя электронами достаточно сильное, чтобы привести к спариванию спинов и диамагнетизму. При еще более высоких концентрациях система ведет себя как расплавленный металл, в котором катионы металла сольватированы аммиаком. Насыщенные растворы имеют очень высокую концентрацию, что видно из следующей таблицы:

Растворенное вещество	Li	Na	K	Rb	Cs
T, °C	−33,2	−33,5	−33,2	—	−50
г(M)/кг(NH_3)	108,7	251,4	463,7	—	3335
моль(NH_3)/моль(M)	3,75	5,37	4,95	—	2,34

Более низкая растворимость лития по массе отражает его меньшую атомную массу. Если сравнить молярные отношения, то он почти на 50% более растворим, чем натрий (15,66 и 10,93 моль на килограмм NH_3 соответственно). Отметим, что для растворения 1 моль (132,9 г) цезия требуется всего 2,34 моль (39,8 г) NH_3.

Растворы щелочных металлов в аммиаке находят применение как мощные и селективные восстановители. Сами растворы неустойчивы из-за образования амидов:

$$M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + {}^1/_2H_2$$

Однако в отсутствие воды и примесей катализаторов, таких как ионы переходных металлов, растворы могут храниться несколько дней, разлагаясь лишь на несколько процентов. Некоторые процессы восстановления протекают без разрыва связей, как в случае образования надпероксидов и пероксидов щелочных металлов (с. 88):

$$O_2 \xrightarrow{e^-_{am}} O_2^- \xrightarrow{e^-_{am}} O_2^{2-}$$

Комплексы переходных металлов могут быть восстановлены до необычно низких степеней окисления как с разрывом, так и без разрыва химических связей, например:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 2K \xrightarrow{NH_3,\ -33\,^\circ C} K_4[Ni(CN)_4];$$

т.е. Ni(0)

$$[Pt(NH_3)_4]Br_2 + 2K \xrightarrow{NH_3,\ -33\,^\circ C} [Pt(NH_3)_4] + 2KBr;$$

т.е. Pt(0)

$$Mn_2(CO)_{10} + 2K \xrightarrow{NH_3,\ -33\,^\circ C} 2K[Mn(CO)_5];$$

т.е. Mn(−1)

$$Fe(CO)_5 + 2Na \xrightarrow{NH_3,\ -33\,^\circ C} Na_2[Fe(CO)_4] + CO;$$

т.е. Fe(−2)

При восстановлении солей некоторых тяжелых элементов главных групп получаются полианионы, такие как $Na_4[Sn_9]$, $Na_3[Sb_3]$ и $Na_3[Sb_7]$ (с. 547).

Многие протонные частицы реагируют с выделением водорода:

$$RC{\equiv}CH + e^-_{am} \longrightarrow RC{\equiv}C^- + {}^1/_2H_2$$

$$GeH_4 + e^-_{am} \longrightarrow GeH_3^- + {}^1/_2H_2$$

$$NH_4^+ + e^-_{am} \longrightarrow NH_3 + {}^1/_2H_2$$

$$AsH_3 + e^-_{am} \longrightarrow AsH_2^- + {}^1/_2H_2$$

$$EtOH + e^-_{am} \longrightarrow EtO^- + {}^1/_2H_2$$

Подобные реакции играют важную роль в синтезе. Другие реакции протекают с разрывом связей в результате присоединения одного электрона:

$$R_2S + e^-_{am} \longrightarrow RS^- + {}^1/_2R_2$$

$$Et_3SnBr + e^-_{am} \longrightarrow Et_3Sn^\bullet + Br^-$$

Если связь разрывается за счет присоединения двух электронов, образуются или два аниона, или один двухзарядный анион:

$$Ge_2H_6 + 2e^-_{am} \longrightarrow 2GeH_3^-$$

$$PhNHNH_2 + 2e^-_{am} \longrightarrow PhNH^- + NH_2^-$$

$$PhN{=}O + 2e^-_{am} \longrightarrow PhN^-{-}O^-$$

$$S_8 + 2e^-_{am} \longrightarrow S_8^{2-}$$

Одновременно может протекать аммонолиз:

$$RCH{=}CH_2 + 2e^-_{am} \longrightarrow \{RCH{-}CH_2^{2-}\} \xrightarrow{2NH_3} RCH_2CH_3 + 2NH_2^-$$

$$N_2O + 2e^-_{am} \longrightarrow \{N_2 + O^{2-}\} \xrightarrow{NH_3} N_2 + OH^- + NH_2^-$$

$$NCO^- + 2e^-_{am} \longrightarrow \{CN^- + O^{2-}\} \xrightarrow{NH_3} CN^- + OH^- + NH_2^-$$

$$EtBr + 2e^-_{am} \longrightarrow \{Br^- + Et^-\} \xrightarrow{NH_3} Br^- + C_2H_6 + NH_2^-$$

Растворы щелочных металлов в жидком аммиаке все шире используются как разносторонние восстановители в реакциях с органическими веществами, которые в других условиях протекают с трудом или вообще невозможны [15]. Ароматические системы мягко восстанавливаются до циклических моно- или диолефинов, а в случае алкинов происходит стереоспецифичное восстановление до *транс*-алкенов (в отличие от восстановления с помощью Pd/H_2, когда образуются *цис*-алкены).

Щелочные металлы также растворяются в алифатических аминах и гексаметилфосфорамиде $P(NMe_2)_3$ с образованием окрашенных растворов, которые являются сильными восстановителями. Эти растворы во многих отношениях похожи на разбавленные растворы в жидком аммиаке, но они менее устойчивы и легче разлагаются на амиды и водород. Подобные необычайно устойчивые растворы тяжелых щелочных металлов (калия, рубидия и цезия) получены в тетрагидрофуране, диметиловом эфире этиленгликоля и других полиэфирах. Эти и подобные им растворы успешно применяются как сильные восстановители в ситуациях, когда протонные растворители могут вызвать сольволиз. Например, нафталин реагирует с натрием в тетрагидрофуране с образованием темно-зеленых растворов парамагнитного нафталида натрия $NaC_{10}H_8$, который может быть использован в присутствии четвертичных дифосфинов в качестве лигандов для прямого восстановления безводных хлоридов VCl_3, $CrCl_3$, $MoCl_5$ и WCl_6 до металла(0) в составе октаэдрических комплексов $[M(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_3]$, где M = V, Cr, Mo, W. Подобным образом из *транс*-$[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2Cl_2]$ был получен плоский комплекс $[Fe(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$, а из $CoCl_2$ — соответствующее тетраэдрическое соединение Co(0) [16].

4.3. Соединения [17]

4.3.1. Модель ионной связи [18]

Щелочные металлы образуют полный набор соединений со всеми обычными анионами и давно используются для иллюстрации сходства и закономерных изменений в пределах одной группы. Традиционно простые бинарные соединения обсуждают в рамках модели ионной связи, при этом принимается, что происходит практически полное разделение заряда между катионной и анионной частями кристаллической решетки. В этой модели ионы считают твердыми недеформируемыми сферами, несущими заряд, кратный заряду электрона *ze*. Можно ввести поправки на нулевую энергию, дисперсионную энергию Лондона, энергию стабилизации полем лигандов и несферичность ионов (таких как NO_3^-). Привлекательная простота этой модели и ее значительные успехи на протяжении последних 70 лет в объяснении многих свойств простых солей не должны, однако, заслонять все чаще наблюдаемую неадекватность описания [18, 19]. В частности, как уже отмечалось, успешный расчет энергии решетки и энтальпии образования с использованием цикла Борна–Габера не подтверждает правильность модели, а просто показывает, что она соответствует этим конкретным наблюдениям. Например, ионная модель вполне успешно воспроизводит энтальпию образования BF_3, SiF_4, PF_5 и даже SF_6 в приближении, что они состоят из точечных зарядов, расположенных на известных межатомных расстояниях, т.е. имеют строение $B^{3+}(F^-)_3$ и т.д. [20], но на этом основании нельзя считать данные молекулярные соединения ионными. Подобным образом известная энергия кристаллической решетки лития может быть довольно точно рассчитана в приближении, что наблюдаемое расположение атомов в объемно-центрированной кубической решетке обусловлено чередованием ионов Li^+Li^- в структуре CsCl [21]; при этом отклонение не больше, чем при использовании той же модели для AgCl (со структурой NaCl). Таким образом, в модели ионной связи происходит компенсация ошибок: уменьшение гипотетической энергии связывания вследствие снижения формальных зарядов на атомах сопровождается соответствующим увеличением энергии связывания, которое можно описать как ковалентное (BF_3) или металлическое (литий).

На самом деле неправдоподобность модели ионной связи можно оценить, если учесть, что все простые катионы имеют положительный заряд и несколько свободных орбиталей (поэтому они являются потенциальными акцепторами электронной пары), а все простые анионы имеют отрицательный заряд и несколько неподеленных пар электронов (поэтому они являются потенциальными донорами электронной пары). Близкое расположение этих доноров и акцепторов электронных пар может привести по крайней мере к частичному переносу электронной плотности за счет

координации, что вносит заметную долю ковалентности в связи между частицами в галогенидах щелочных металлов и подобных соединениях. Более удовлетворительным, во всяком случае концептуально, является описание кристаллических солей и других твердых соединений с помощью метода молекулярных орбиталей (МО). Количественные расчеты достаточно сложны, но модель МО дает определенную гибкость в размещении «частичных ионных зарядов» на атомах путем изменения орбитальных коэффициентов и заселенностей. Модель МО можно распространить и на металлические вещества; при этом частично заселенные отдельные молекулярные орбитали перекрываются, образуя зону.

Классической концепции ионного связывания наиболее точно соответствуют галогениды щелочных металлов. Однако даже здесь возникает вопрос, до какой степени правомерно считать, что положительно заряженные катионы M^+ с благоприятно направленными свободными *p*-орбиталями не координируются расположенными вокруг анионными лигандами X^- с образованием протяженных (мостиковых) комплексов. Можно ожидать, что такое взаимодействие усиливается от Cs^+ к Li^+ и от F^- к I^- (почему?) и приводит к появлению некоторой электронной плотности между катионом и анионом. Определенные доказательства дают очень точные карты распределения электронной плотности, полученные в ходе рентгеноструктурного анализа LiF, NaCl, KCl, MgO и CaF_2 [22]. Карта электронной плотности для LiF приведена на рис. 4.2,*а*. Видно, что ион Li^+ не сферический и что электронная плотность между ионами хотя и мала, но не становится нулевой. Еще важнее (см. рис. 4.2,*б*), что минимум электронной плотности находится не в том месте, которое можно ожидать, исходя из принятых ионных радиусов. Какие бы системы справочных данных не использовать, радиус катиона всегда оказывается больше, а аниона меньше, чем предполагалось. Такую закономерность в соотношениях размеров частиц можно объяснить только частичным переносом электронной плотности с аниона на катион. Уменьшение положительного заряда на катионе приводит к меньшему кулоновскому притяжению электронов и увеличению размеров иона. Противоположная картина наблюдается для аниона. Полученные результаты также ставят вопрос о правомерности использования правила отношения радиусов для расчета координационных чисел катионов и оставляют открытым вопрос о

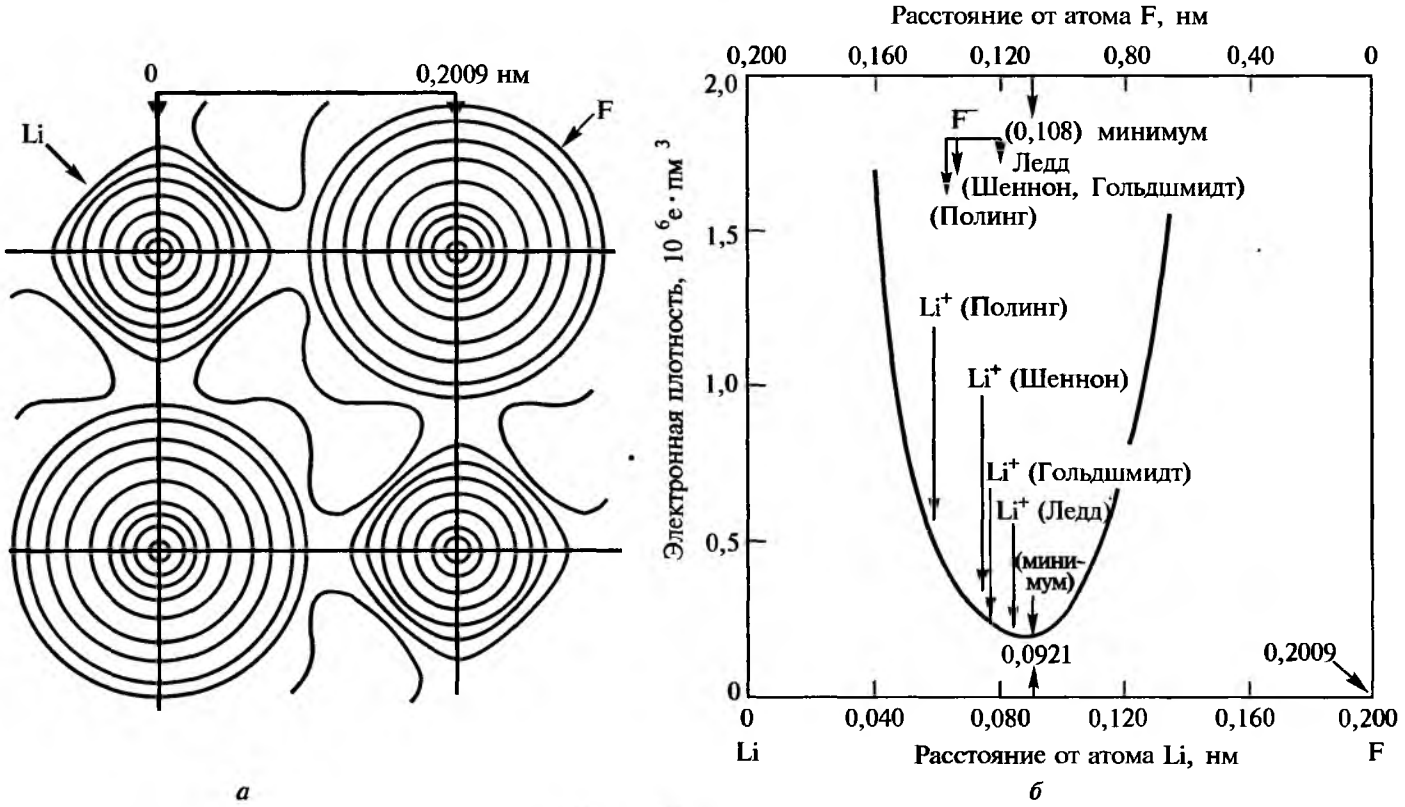


Рис. 4.2. Распределение электронной плотности (10^{-6} е · пм$^{-3}$) для LiF, проекция на плоскость *xy* (*а*); изменение электронной плотности вдоль направления Li–F вблизи минимума (*б*). Электронная плотность возрастает до $17{,}99 \cdot 10^{-6}$ е · пм$^{-3}$ на атоме Li и до $115{,}63 \cdot 10^{-6}$ е · пм$^{-3}$ на атоме F. (Единица 10^{-6} е · пм$^{-3}$ численно равна е · Å^{-3}.)

численных значениях ионных радиусов (см. также о гидридах на с. 70). На самом деле правило отношения радиусов практически бесполезно для галогенидов щелочных элементов, так как оно предсказывает (неправильно), что LiCl, LiBr и LiI должны иметь тетраэдрическую координацию, а NaF, KF, KCl, RbF, RbCl, RbBr и CsF должны иметь структуру CsCl. На самом деле все они кристаллизуются в структуре NaCl, при этом достигается максимальное перекрывание p-орбиталей вдоль ортогональных осей x, y и z, что способствует образованию молекулярных орбиталей в этих направлениях. Дополнительную информацию об изменении кажущихся радиусов гидридных, галогенидных и других анионов в соединениях со щелочными металлами и другими катионами можно найти в работе [23].

Отклонения от простой ионной модели должны становиться более существенными с ростом формального заряда на катионе или анионе и с увеличением размера и легкости искажения аниона. В то же время эти искажения должны быть заметнее для меньших катионов и для таких (например, Cu^+, Ag^+ и т.д.), которые не имеют электронной конфигурации благородного газа [18]. Постепенный переход от преимущественно ионной к ковалентной связи можно проиллюстрировать с помощью ряда «изоэлектронных соединений»:

NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6, IF_7, F_2

Аналогичный переход от ионной к металлической связи происходит в ряду соединений натрия:

$NaCl$, Na_2O, Na_2S, Na_3P, Na_3As, Na_3Sb, Na_3Bi, Na

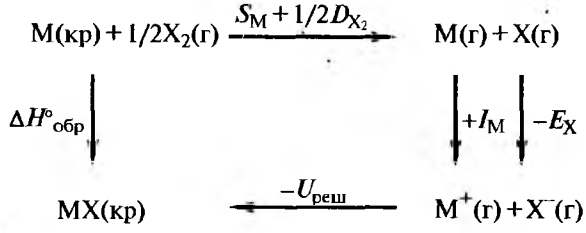
В сплавах щелочных металлов с золотом реализуется структура CsCl, при этом NaAu и KAu относятся к металлам, а RbAu и CsAu, связи в которых обладают частично ионным характером, — к полупроводникам n-типа. Эти обстоятельства следует помнить при обсуждении соединений в последующих главах.

Степень обратного переноса заряда от аниона к катиону в галогенидах щелочных элементов трудно определить точно. Расчеты показывают, что она составляет лишь несколько процентов для таких солей, как NaCl, в то время как для других (например, LiI) — более чем 0,33 e^- на атом. Прямые экспериментальные доказательства можно получить для некоторых других элементов с помощью таких методов, как мёссбауэровская спектроскопия [24], спектроскопия электронного парамагнитного резонанса [25] и нейтронография [26].

4.3.2. Галогениды и гидриды

Все галогениды щелочных металлов — тугоплавкие бесцветные кристаллические вещества. Их удобно получать взаимодействием соответствующего гидроксида (MOH) или карбоната (M_2CO_3) с водными растворами галогеноводородных кислот (HX) с последующей перекристаллизацией. Огромные количества NaCl и KCl имеются в природе, их можно очищать, если это необходимо, простой кристаллизацией. Гидриды элементов 1-й группы уже обсуждались (с. 68).

Закономерности в изменении свойств соединений MX подробно изучены; типичные примеры приведены на рис. 4.3. и 4.4. Температуры плавления и кипения всегда уменьшаются в ряду F > Cl > Br > I, за исключением некоторых сомнительных данных для солей цезия. Из рис. 4.3. также видно, что температуры плавления и кипения для LiX всегда ниже, чем для NaX, и что (за исключением температуры плавления KI) значения для NaX в каждом ряду максимальны. Изменения энтальпии образования $\Delta H^\circ_{обр}$ и энергии решетки $U_{реш}$ более монотонны (рис. 4.4); их можно легко объяснить с помощью цикла Борна–Габера, считая, что заряд, отвечающий потере или приобретению одного целого электрона на ион (M^+X^-), постоянен и равен единице. Цикл Борна–Габера предполагает два возможных пути образования MX и дает возможность вычислить соответствующее изменение энтальпии в соответствии с законом Гесса [18]:



Следовательно,

$$\Delta H^\circ_{обр}(MX) = S_M + {}^1/_2 D_{X2} + I_M - E_X - U_{реш}$$

где S_M — теплота сублимации M(кр) до одноатомного газа (табл. 4.2), D_{X_2} — энергия диссоциации X_2(г), I_M — энергия ионизации M(г) (табл. 4.2), E_X — сродство к электрону для X(г) (табл. 17.3, т. 2, с. 150). Энергия решетки $U_{реш}$ приблизительно рассчитывается по уравнению

$$U_{реш} = \frac{N_0 A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

где N_0 — постоянная Авогадро, A — геометрический коэффициент или постоянная Маделунга (равна 1,7627 для структуры CsCl и 1,7476 для структуры NaCl), r_0 — кратчайшее межъядерное расстояние между M^+ и X^- в кристалле, а ρ — параметр, характеризующий силы отталкивания на близких расстояниях, которые препятствуют взаимному проникновению ионов. Ясно, что соотношение энергий решетки разных галогенидов в первую очередь зависит от r_0, поэтому наибольшую энергию решетки имеет LiF, а наименьшую — CsI (см. рис. 4.4). В выражении Борна–Габера для $\Delta H^\circ_{обр}$ этот вклад преобладает в случае фторидов, и наблюдается уменьшение энтальпии образования при переходе от LiF к CsF (рис. 4.4). Та же закономерность характерна и для гидридов MH, хотя численные значения $\Delta H^\circ_{обр}$ для них существенно ниже, чем для MX из-за намного более высокой теплоты диссоциации молекулы H_2 по сравнению с X_2. В отличие от $U_{реш}$ для фторидов энергии решетки более тяжелых галогенидов ниже и их влияние меньше, поэтому $\Delta H^\circ_{обр}$ увеличиваются от LiX к CsX, что отражает большую легкость сублимации и ионизации более тяжелых щелочных металлов.

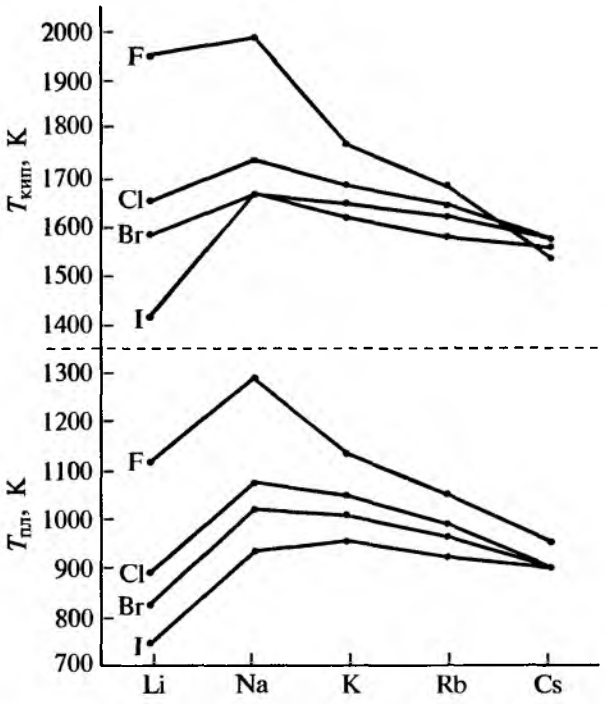


Рис. 4.3. Температуры плавления и кипения галогенидов щелочных металлов

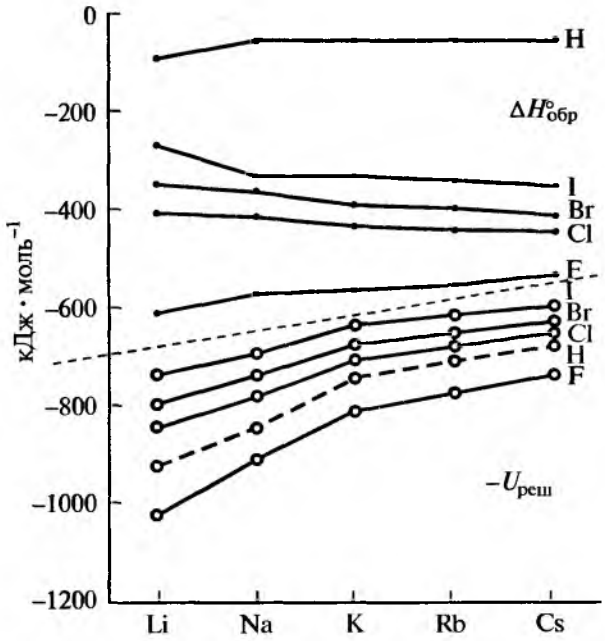


Рис. 4.4. Стандартные энтальпии образования ($\Delta H^\circ_{обр}$) и энергии решетки ($-U_{реш}$) для галогенидов и гидридов щелочных металлов

Цикл Борна–Габера также удобен при решении вопроса о возможности образования галогенидов щелочных металлов состава MX_2. Главным вкладом, очевидно, будет очень высокая вторая энергия ионизации процесса $M^+(г) \longrightarrow M^{2+}(г) + e^-$. Она равна 7297 кДж · моль$^{-1}$ для лития, однако снижается до 2255 кДж · моль$^{-1}$ для цезия. Максимально возможная энергия решетки для ее компенсации соответствует самому маленькому атому фтора. Расчеты на основе разумных допущений о структуре и ионных радиусах показывают, что CsF_2 может образоваться из простых веществ с выделением теплоты:

$$Cs(тв) + F_2(г) = CsF_2(тв);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} \approx -125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Однако это соединение нельзя получить, так как значительно большая энтальпия образования CsF делает CsF_2 неустойчивым к разложению:

$$Cs(тв) + {}^1/_2\, F_2(г) = CsF(тв);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -530 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

откуда

$$CsF_2(тв) = CsF(тв) + {}^1/_2 F_2(г);$$

$$\Delta H^\circ_{диспр} \approx -405 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Имеются определенные доказательства, что Cs^{3+} может образоваться в ходе циклической вольтамперометрии $Cs^+[OTeF_5]^-$ в чистом MeCN при очень высоком окислительном потенциале 3 В и что Cs^{3+} можно стабилизировать, используя 18-краун-6 и криптанд (см. с. 100–101) [27]. Однако

о выделении чистого соединения, содержащего Cs^{3+}, пока не сообщалось.

Известны тройные галогениды-оксиды щелочных металлов, которые имеют предсказуемые структуры. Так, Na_3ClO и желтый K_3BrO кристаллизуются в структуре антиперовскита (т. 2, с. 301), а Na_4Br_2O, Na_4I_2O и K_4Br_2O — в тетрагональной структуре анти-K_2NiF_4 [28].

Галогениды щелочных элементов, особенно NaCl и KCl, широко используются в промышленности (см. дополнения 4.2 и 4.3). Гидриды часто используют как восстановители. В зависимости от условий получают гидрид металла, комплексный гидрид или свободный элемент, если гидрид неустойчив. Можно привести следующие примеры использования NaH:

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{200\ ^\circ C} B_2H_6 + 6NaF$$

$$BF_3 + 4NaH \xrightarrow{Et_2O,\ 125\ ^\circ C} NaBH_4 + 3NaF$$

$$B(OMe)_3 + NaH \xrightarrow[\text{холодильником}]{\text{кипячение с обр.}} Na[BH(OMe)_3]$$

$$B(OMe)_3 + 4NaH \xrightarrow{225-275\ ^\circ C} NaBH_4 + 3NaOMe$$

$$AlBr_3 + 4NaH \xrightarrow{Me_2O} NaAlH_4 + 3NaBr$$

$$TiCl_4 + 4NaH \xrightarrow{400\ ^\circ C} Ti + 4NaCl + 2H_2$$

Уникально восстановление диоксида серы до дитионита (процесс используется для отбеливания бумажной пульпы, т. 2, с. 71). Диоксид углерода CO_2 образует формиат:

$$2SO_2(ж) + 2NaH \longrightarrow Na_2S_2O_4 + H_2$$

$$CO_2(г) + NaH \longrightarrow HCO_2Na$$

Особенно активные (пирофорные) формы LiH, NaH и KH получают с большими выходами прямым гидрированием растворов MBu^n в гексане в присутствии тетраметилэтилендиамина. Они являются чрезвычайно удобными реагентами для металлирования органических соединений, которые содержат активный атом водорода [29].

4.3.3. Оксиды, пероксиды, надпероксиды и субоксиды

Щелочные металлы отличаются поразительным разнообразием соединений с кислородом. Особенно примечателен в этом отношении цезий, который образует девять соединений с кислородом со стехиометрией от Cs_7O до CsO_3. При сжигании щелочных металлов на воздухе состав продуктов зависит от природы металла: литий образует оксид Li_2O (с примесью Li_2O_2), натрий — пероксид Na_2O_2 (с примесью Na_2O), а калий, рубидий и цезий — надпероксиды MO_2. В соответствующих условиях для всех пяти металлов можно получить индивидуальные соединения состава M_2O, M_2O_2 и MO_2.

Оксиды лития, натрия, калия и рубидия M_2O имеют структуру антифлюорита (как и многие сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов). Эта структура родственна структуре CaF_2 (с. 120), однако катионы и анионы в ней меняются местами, так что M занимает место F, а O — место Ca. Оксид цезия Cs_2O имеет слоистую структуру анти-$CdCl_2$ (т. 2, с. 532). С ростом порядкового номера усиливается окраска оксидов: Li_2O и Na_2O чисто белые, K_2O — желтоватый, Rb_2O — ярко-желтый, Cs_2O — оранжевый. Оксиды M_2O довольно устойчивы к нагреванию, вплоть до 500 °C не наблюдается заметного разложения. Оксид лития Li_2O лучше всего получать термическим разложением Li_2O_2 (см. ниже) при 450 °C. Оксид натрия Na_2O синтезируют взаимодействием Na_2O_2, NaOH, а предпочтительнее всего $NaNO_2$ с металлическим натрием:

$$Na_2O_2 + 2Na \longrightarrow 2Na_2O$$

$$NaOH + Na \longrightarrow Na_2O + {}^1/_2H_2$$

$$NaNO_2 + 3Na \longrightarrow 2Na_2O + {}^1/_2N_2$$

В последней реакции натрий можно заменить азидом NaN_3, при этом образуются те же продукты. Подобным способом можно получить оксиды M_2O других щелочных металлов.

Пероксиды M_2O_2 содержат пероксид-ион O_2^{2-} (изоэлектронный F_2). Пероксид лития Li_2O_2 в промышленности получают реакцией $LiOH \cdot H_2O$ с пероксидом водорода с последующей дегидратацией гидропероксида острожным нагреванием при пониженном давлении:

$$LiOH \cdot H_2O + H_2O_2 \longrightarrow LiOOH \cdot H_2O + H_2O$$

$$2LiOOH \cdot H_2O \xrightarrow{\text{нагревание}} Li_2O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

Это термодинамически устойчивое белое кристаллическое вещество разлагается до Li_2O при нагревании выше 195 °C.

Пероксид натрия Na_2O_2 в виде бледно-желтого порошка образуется при окислении натрия. При ограниченной подаче сухого кислорода (воздуха) сначала образуется Na_2O, который затем превращается в Na_2O_2:

$$2Na + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} Na_2O \xrightarrow{{}^1/_2O_2} Na_2O_2$$

Получение чистых K_2O_2, Rb_2O_2 и Cs_2O_2 этим способом затруднено, так как они легко окисляются до надпероксидов MO_2. Для синтеза пероксидов используют окисление металлов с помощью NO, однако наилучшим методом их получения является количественное окисление металлов, растворенных в жидком аммиаке (с. 83). Пероксиды можно рассматривать как соли двухосновной кислоты H_2O_2. Так, при их взаимодействии с кислотами или водой количественно выделяется H_2O_2:

$$M_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow M_2SO_4 + H_2O_2$$

$$M_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2O_2$$

Пероксид натрия широко используется в промышленности как отбеливатель для волокон, бумажной пульпы, шерсти и т.д. Он является сильным окислителем: взрывается в смеси с порошком алюминия или древесным углем, реагирует с серой (при этом раскаляется), воспламеняет многие органические жидкости. При взаимодействии с пероксидом натрия монооксид углерода образует карбонат, а CO_2 выделяет кислород. Эта реакция имеет важное практическое применение в дыхательных аппаратах для водолазов, моряков-подводников и пожарных; в космических аппаратах для получения кислорода используется более легкий Li_2O_2:

$$Na_2O_2 + CO \longrightarrow Na_2CO_3$$

$$Na_2O_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + {}^1/_2O_2$$

В отсутствие кислорода и окисляемых материалов пероксиды щелочных металлов (кроме Li_2O_2) устойчивы до весьма высоких температур: Na_2O_2 до ~675 °C, Cs_2O_2 до ~590 °C.

Надпероксиды MO_2 содержат парамагнитный ион O_2^-, который устойчив только в присутствии таких крупных катионов, как катионы калия, рубидия, цезия (а также стронция, бария и т.д.). Надпероксид лития LiO_2 был получен только в низкотемпературной матрице при 15 K, а образование NaO_2 было впервые доказано в реакции O_2 с натрием, растворенным в жидком аммиаке. В чистом виде он может быть синтезирован взаимодействием натрия с кислородом при 450 °C и давлении 150 атм. В отличие от лития и натрия более тяжелые щелочные металлы образуют надпероксиды при обычном сжигании на воздухе: KO_2 (оранжевый, т. пл. 380 °C), RbO_2 (темно-коричневый, т. пл. 412 °C) и CsO_2 (оранжевый, т. пл. 432 °C). Надпероксид натрия NaO_2 существует в трех полиморфных модификациях: при низких температурах он имеет структуру марказита (т. 2, с. 36), при температуре от –77 °C до –50 °C — структуру пирита (т. 2, с. 36), а при более высокой температуре — структуру типа псевдо-NaCl (благодаря разупорядочению групп O_2^- в результате вращения). Надпероксиды калия и более тяжелых щелочных металлов имеют тетрагональную структуру CaC_2 (с. 281) при комнатной температуре и структуру типа псевдо-NaCl при более высоких температурах.

Сесквиоксиды (полуторные оксиды) «M_2O_3» образуются в виде темных парамагнитных порошков при осторожном термическом разложении MO_2 (M = K, Rb, Cs). Их можно также получить окислением металлов, растворенных в жидком аммиаке, или контролируемым окислением пероксидов. Предполагают, что они являются динадпероксидами-пероксидами $[(M^+)_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2]$. Действительно, методом рентгеноструктурного анализа было показано, что чистый Rb_4O_6, полученный в твердом состоянии по реакции Rb_2O_2 с RbO_2 в соотношении 1 : 2, имеет состав $[Rb_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2]$. При этом двухатомные анионы разных типов (пероксид и надпероксид) в кубической элементарной ячейке неразличимы даже при –60 °C. Это соединение термодинамически устойчиво и плавится при 461 °C [30].

Озониды MO_3 (M = Na, K, Rb, Cs) образуются при действии озона на безводные порошки MOH при низкой температуре с последующей экстракцией красных соединений MO_3 жидким аммиаком:

$$3MOH(кр) + 2O_3(г) \longrightarrow 2MO_3(кр) + MOH \cdot H_2O(кр) + {}^1/_2O_2(г)$$

В тех же условиях литий дает $[Li(NH_3)_4]O_3$, который разлагается при попытке удалить координированные молекулы аммиака, что вновь показывает важную роль размера катиона для стабилизации многоатомных анионов кислорода. Усовершенствованная методика, заключающаяся в действии смеси кислорода и озона на предварительно полученные пероксиды с последующей экстракцией жидким аммиаком, позволяет получать граммовые количества чистых кристаллических озонидов калия, рубидия и цезия [31] (см. также с. 98–99, 568). При стоянии озониды медленно разлагаются на кислород и надпероксиды, а при гидролизе они сразу превращаются в гидроксиды:

$$MO_3 \longrightarrow MO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$4MO_3 + 2H_2O \longrightarrow 4MOH + 5O_2$$

Кроме перечисленных выше соединений состава M_2O, M_2O_2, M_4O_6, MO_2 и MO_3, в которых щелочной металл имеет степень окисления +1, рубидий и цезий образуют субоксиды, в которых формальная степень окисления элемента существенно ниже. Некоторые из этих интересных соединений известны с начала XX в., однако их структуры были изучены методом рентгеноструктурного анализа совсем недавно [32]. Частичное окисление рубидия при низких температурах дает Rb_6O, который разлагается выше –7,3 °C с образованием блестящих кристаллов медного цвета, имеющих состав Rb_9O_2:

$$2Rb_6O \xrightarrow{-7{,}3\ ^\circ C} Rb_9O_2 + 3Rb$$

Соединение Rb_9O_2 воспламеняется при действии воды; при 40,2 °C инконгруэнтно плавится с образованием Rb_2O и Rb в соотношении 2 : 5. Структура Rb_9O_2 включает два октаэдра ORb_6 с общей гранью (рис. 4.5,*а*). Таким образом, соединение имеет структуру анти-$[Tl_2Cl_9]^{3-}$. Расстояние Rb–Rb внутри этого фрагмента составляет всего 0,352 нм (в металлическом рубидии 0,485 нм), самое короткое расстояние Rb–Rb между фрагментами равно 0,511 нм. Расстояние Rb–O около 0,249 нм, что намного меньше суммы принятых ионных радиусов (0,289 нм), а металлический характер оксида связан с присутствием по меньшей мере пяти избыточных электронов по сравнению с расчетным числом. Элементарная ячейка кристаллического Rb_6O содержит 4 формульных единицы, т.е. имеет состав $Rb_{24}O_6$, а структура состоит из чередующихся слоев Rb_9O_2 и плотноупакованных атомов металла параллельно плоскости (001), что соответствует структурной формуле $[(Rb_9O_2)Rb_3]$.

Цезий образует еще большее число субоксидов [32]. Оксид состава Cs_7O имеет бронзовую окраску (т. пл. +4,3 °C); красно-фиолетовый Cs_4O разлагается выше 10,5 °C, а фиолетовые кристаллы $Cs_{11}O_3$ инконгруэнтно плавятся при 52,5 °C. Нестехиометрическая фаза $Cs_{3+x}O$ меняет состав вплоть до Cs_3O, который разлагается при 166 °C. Оксид Cs_7O бурно реагирует с O_2 и H_2O. Его элементарная ячейка имеет состав $Cs_{21}O_3$, или $[(Cs_{11}O_3)\,Cs_{10}]$. Ячейка $Cs_{11}O_3$ включает три октаэдрические группы OCs_6, объединенные двумя соседними гранями, в целом они образуют тригональную группу, показанную на рис. 4.5,*б*. Эти группы формируют цепи вдоль плоскости (001) и также окружены другими атомами цезия. Расстояние Cs–Cs внутри группы всего 0,376 нм, а между группами — 0,527 нм. Такое же значение имеет наименьшее расстояние между атомами цезия в группах и другими десятью атомами цезия; оно примерно равно межатомному расстоянию в металлическом цезии. Структуры остальных трех субоксидов более сложные. Еще раз следует отметить, что цезий образует девять кристаллических соединений с кислородом, структуры которых можно интерпретировать с точки зрения общей теории связи.

4.3.4. Гидроксиды

При выпаривании водных растворов LiOH при нормальных условиях образуется моногидрат, который легко теряет воду при нагревании в инерт-

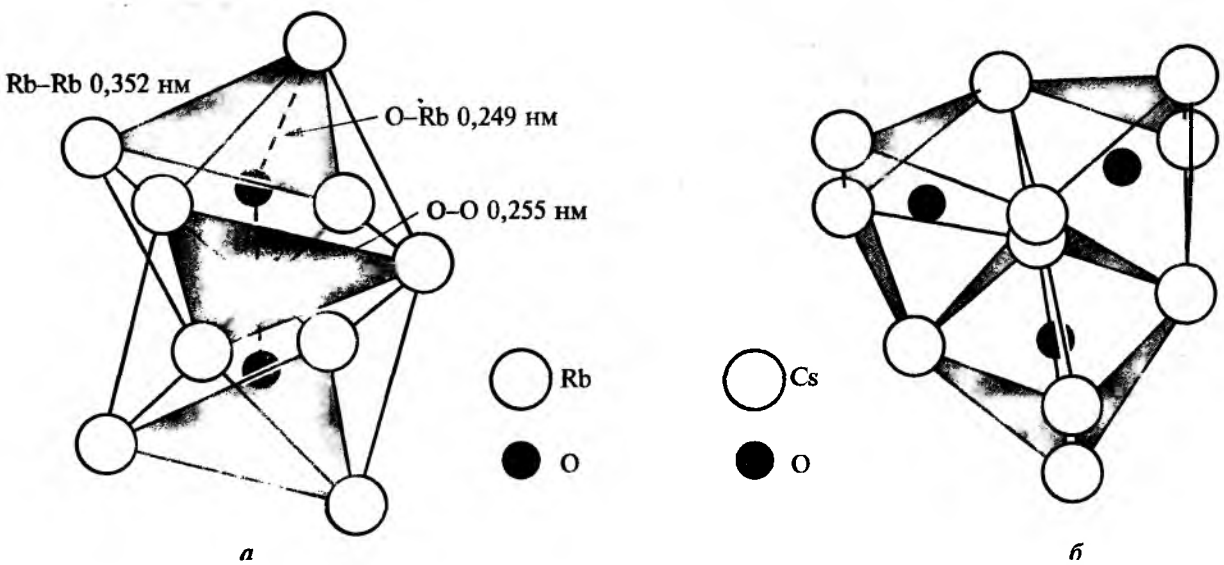


Рис. 4.5. Два октаэдра с общей гранью (группа Rb_9O_2) в Rb_9O_2 и Rb_6O (*а*) и три октаэдра, сочлененные гранями (группа $Cs_{11}O_3$) в Cs_7O (*б*)

ной атмосфере или при пониженном давлении. Кристаллическая структура $LiOH \cdot H_2O$ построена из двойных цепочек, в которых и атомы Li, и молекулы H_2O имеют в ближайшем окружении по четыре частицы (рис. 4.6,*а*): атом лития тетраэдрически координирован двумя группами OH и двумя молекулами H_2O. Тетраэдры объединены общими ребрами (2OH) и вершинами ($2H_2O$), образуя двойные цепи, которые соединены между собой водородными связями. Каждая молекула воды имеет тетраэдрическое окружение из двух атомов лития той же цепи и двух групп OH из других цепей. Безводный LiOH обладает слоистой структурой из сочлененных ребрами тетраэдров $Li(OH)_4$ (рис. 4.6,*б*), каждый атом лития в слое тетраэдрически окружен четырьмя группами OH, а каждая группа OH имеет по 4 соседних атома лития, расположенных с одной стороны. Методом нейтронографии показано, что связи OH перпендикулярны к плоскости слоя, а между слоями водородных связей нет.

Из водных растворов гидроксидов более тяжелых щелочных металлов получены многочисленные гидраты (например, $NaOH \cdot nH_2O$, где $n = 1$; 2; 2,5; 3,5; 4; 5,25 и 7), однако детальной структурной информации очень мало [33]. Для всех безводных соединений обнаружено влияние ориентации групп OH на строение [13]; для KOH и RbOH доказано существование слабых связей O–H···O. Температуры плавления гидроксидов существенно ниже, чем галогенидов; они уменьшаются от 471 °C для LiOH до 272 °C для CsOH; температуры плавления гидратов еще ниже, например 2,5 °C (инконгруэнтно) для $CsOH \cdot H_2O$ и даже –5,5 °C для тригидрата.

Гидроксиды щелочных металлов — наиболее сильные основания из всех гидроксидов. Они реагируют с кислотами с образованием солей и со спиртами с образованием алкоголятов. Алкоголяты являются олигомерами, причем степень полимеризации зависит от конкретного элемента и агрегатного состояния. В качестве примера можно рассмотреть *трет*-бутоксиды $MOBu^t$ ($Bu^t = CMe_3$). Кристаллический $(KOBu^t)_4$ имеет структуру, подобную кубану, причем тетрамер устойчив в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) и в газовой фазе [34, 35]. В отличие от него $(NaOBu^t)_4$ существует в виде тетрамера лишь в ТГФ. В кристаллическом состоянии он представляет собой смесь гексамеров и нонамеров, а в газовой фазе — гексамеров и гептамеров. Аналогичное соединение лития образует тетрамеры в ТГФ, а в бензоле, толуоле или циклогексане и в газовой фазе существует в виде гексамеров. Степень полимеризации зависит также от органического остатка. Рентгеноструктурный анализ показал, что 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолят лития димерен, а родственный ему фенолят $\{LiOC_6H_2(CH_2NMe_2)_2\text{-}2,6\text{-}Me\text{-}4\}_3$ является первым представителем тримерной структуры с плоским центральным гетероциклическим кольцом Li_3O_3 [36]. Тример, как и димер, отличается необычайно короткими связями Li–O и C–O (0,1865 и 0,1301 нм соответственно), что позволяет предположить квазиароматичность кольца Li_3O_3 с делокализованными π-электронами неподеленных пар атомов кислорода.

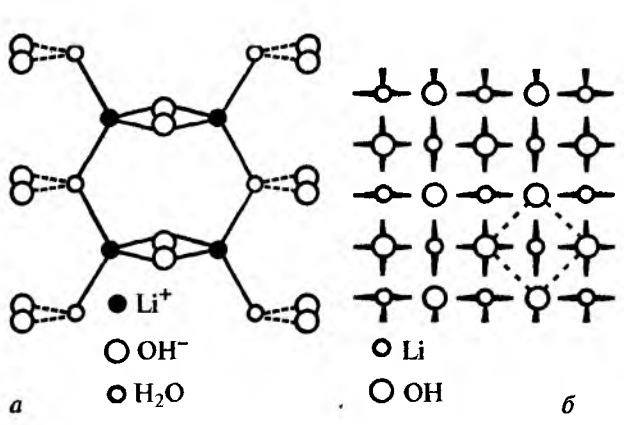


Рис. 4.6. Двойные цепочки в структуре $LiOH \cdot H_2O$ (*а*) и слоистая структура безводного LiOH (см. текст) (*б*)

Гидроксиды щелочных элементов также легко поглощают CO_2 и H_2S с образованием карбонатов (или гидрокарбонатов) и сульфидов (или гидросульфидов) и широко используются для удаления меркаптанов из нефтепродуктов. Амфотерные оксиды алюминия, цинка, олова и свинца реагируют с MOH с образованием алюминатов, цинкатов, станнатов и плюмбатов. Щелочи действуют даже на SiO_2 и силикатное стекло.

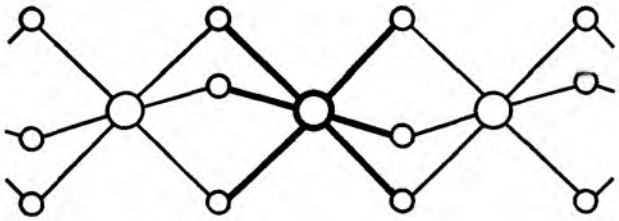
Производство и применение LiOH уже обсуждалось в дополнении 4.1. Огромное количество NaOH и KOH получают электролизом рассолов (см. дополнения 4.2 и 4.3), важная роль этих веществ в промышленности также уже упоминалась.

4.3.5. Соли оксокислот и другие соединения

Многие бинарные и псевдобинарные соединения щелочных металлов традиционно расматривают в разделах, посвященных химии второго элемента, поэтому они и в данной книге обсуждаются в последующих главах; например, бориды — на с. 145,

соединения включения с графитом — на с. 276, карбиды, цианиды, цианаты и т.п. — на с. 280 и 299, силициды — на с. 316, германиды — на с. 369, нитриды, азиды и амиды — на с. 391, фосфиды — на с. 457, арсениды — на с. 518, сульфиды — на с. 32, т. 2, селениды и теллуриды — на с. 116, т. 2, полигалогениды — на с. 182, т. 2 и т.д. Кроме того щелочные металлы образуют устойчивые соли практически со всеми оксокислотами, эти соединения также рассматриваются в последующих главах.

Соли лития проявляют большую склонность к образованию гидратов, причем наиболее обычны тригидраты, например $LiX \cdot 3H_2O$ (X = Cl, Br, I, ClO_3, ClO_4, MnO_4, NO_3, BF_4 и т.д.). В большинстве этих соединений литий координирован шестью молекулами H_2O с образованием цепочек из октаэдров с общими гранями:



Напротив, Li_2CO_3 является безводным и малорастворимым (1,28 мас.% при 25 °C, т.е. 0,17 моль · $л^{-1}$). Безводный нитрат гигроскопичен и растворим значительно лучше (45,8 мас. % при 25 °C, т.е. 6,64 моль · $л^{-1}$).

Более тяжелые щелочные металлы образуют разнообразные гидратированные карбонаты, гидрокарбонаты, смешанные и двойные карбонаты, например $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$, $NaKCO_3 \cdot nH_2O$, $K_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ и т.д. Эти системы подробно изучены, так как они имеют большое промышленное и геохимическое значение (см. дополнение 4.4). Данные по растворимости приведены на рис. 4.7; видно, что у Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 растворимость высокая, а у гидрокарбонатов более низкая. Разнообразие в стехиометрии отражает разные способы достижения баланса зарядов, формирования предпочтительных координационных полиэдров и образования водородных связей. Так, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ содержит два типа гексакоординированных атомов натрия: половина из них имеет окружение из одной молекулы воды и пяти атомов O из групп CO_3, а другая половина — из двух молекул воды и четырех атомов O из групп CO_3. Декагидрат содержит октаэдрические группы $Na(H_2O)_6$, объединенные попарно ребрами с

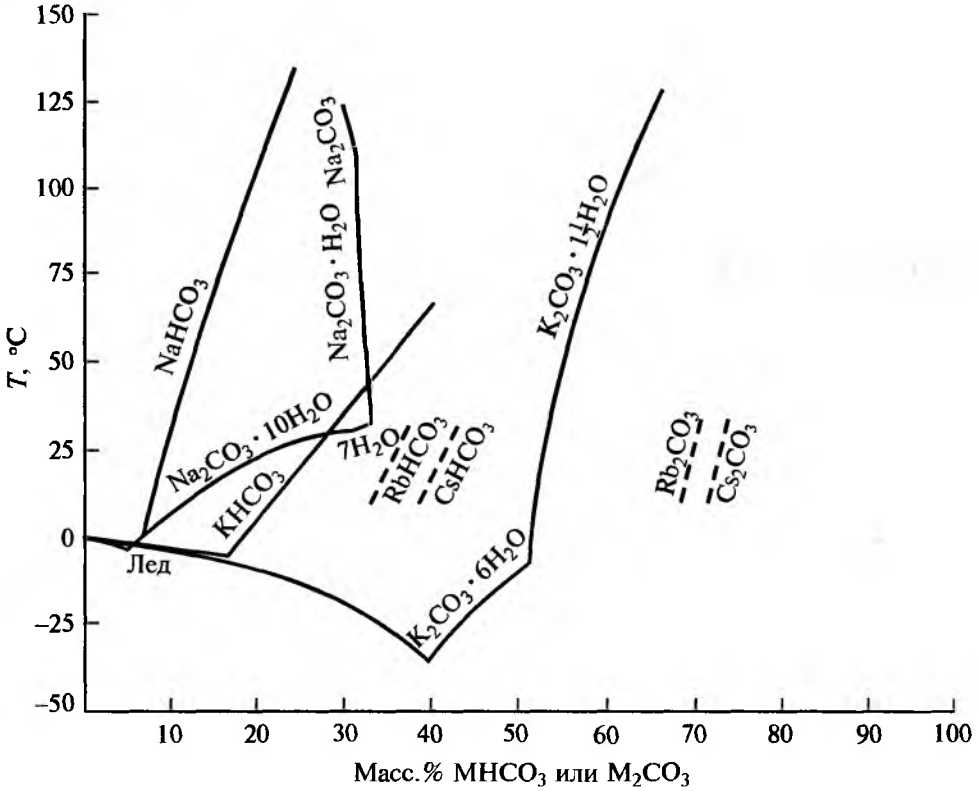


Рис. 4.7. Растворимость карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов [H. Stephen, T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, Part 1, Macmillan, New York]

образованием $[Na_2(H_2O)_{10}]$. В гидрокарбонате $NaHCO_3$ присутствуют одномерные цепочки из групп HCO_3, образованные несимметричными связями O–H···O (0,261 нм), между собой цепочки объединены ионами натрия. Смешанный карбонат $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ содержит короткие симметричные связи O–H–O (0,253 нм), которые связывают карбонат-ионы в пары, и более длинные связи O–H···O (0,275 нм), которые связывают эти пары с молекулами воды. Подобные фазы известны и для других щелочных металлов.

Нитраты щелочных металлов можно получить прямым действием водного раствора азотной кислоты на соответствующие гидроксиды или карбонаты. $LiNO_3$ используется в красных сигнальных ракетах и пиротехнических устройствах. Большие залежи $NaNO_3$ (селитры), найденные в Чили, по-видимому, возникли в результате биохимического разложения мелких морских организмов. Образовавшийся первоначально NH_3, вероятно, окислился до азотистой и азотной кислот, которые затем реагировали в растворенным NaCl. Нитрат калия

Дополнение 4.4. Промышленное производство и применение карбоната, гидроксида и сульфата натрия [37]

Карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) во многих случаях взаимозаменяем с NaOH (например, при получении бумажной пульпы, мыла, чистящих средств), это дает определенные преимущества для производства хлора, где одновременно образуется огромное количество щелочи. Около половины Na_2CO_3 используется в стекольной промышленности. Одна из новых и быстро развивающихся областей применения — удаление сернистых загрязнений в газовых выбросах предприятий энергетики и мощных печей. В топливо добавляют порошок Na_2CO_3, который реагирует с SO_2 с образованием твердых продуктов, в частности Na_2SO_3, которые могут быть отфильтрованы или осаждены. Мировое производство Na_2CO_3 в 1985 г. составило 28,7 млн т. На долю пяти крупнейших производителей (США, СССР, Китай, Болгария и Федеративная Республика Германии) приходилось 70% продукции. Большую часть продукта получают синтетическим путем (по методу Сольве), однако заметен рост использования природного карбоната (троны), особенно в США, где в настоящее время это единственный источник Na_2CO_3 (последнее предприятие по синтезу соды было закрыто в 1985 г.). Запасы в районе Грин-Ривер (штат Вайоминг) превышают 10^{10} т; месторождение образует слой толщиной 3 м и площадью 2300 км^2. Около трети мирового производства соды приходится сейчас на природные месторождения.

Ранее Na_2CO_3 широко применялся в качестве «стиральной соды», но этот рынок теперь исчез из-за использования в быту моющих средств. Родственное соединение $NaHCO_3$, однако, до сих пор используется, главным образом благодаря легкости его разложения при 50–100 °C:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Производство в США составляет ~150 тыс. т, из них 30% используется в пекарских порошках, 20% — в пищевых добавках для животных, 15% — в химической промышленности, 11% — в фармацевтике, 9% — в огнетушителях, а остальные 15% — в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности, а также в производстве мыла, моющих средств и нейтрализующих агентов.

Каустическая сода (NaOH) — наиболее важная щелочь в промышленности. Ее производят в огромных количествах электролизом рассолов (см. рис. 4.1). Ежегодное производство только в США превышает 10 млн т. Электролиз сопровождается концентрацией щелочи в огромных испарителях. Самый большой в мире (на заводе PPG Inductries' Lake Charles) имеет высоту 41 м и диаметр 12 м. Около половины производимого каустика используется непосредственно в химической промышленности, в том числе (США, 1985 г.) в производстве органических веществ 30%, неорганических веществ — 20%, бумаги и пульпы — 20%, мыла и моющих средств — 5%, масел — 5%, текстиля — 4%, а также для экспорта 10%, для переработки бокситов 3% и прочих нужд 3%. Важным применением является нейтрализация кислот, производство фенола, резорцина, β-нафтола и т.д., а также производство гипохлорита, фосфата, сульфида, алюминатов и других солей натрия.

Сульфат натрия Na_2SO_4 — побочный продукт производства HCl с использованием H_2SO_4, а также конечный продукт сотен промышленных производств, в которых применяется нейтрализация H_2SO_4 с помощью NaOH. Долгое время он мало использовался, но теперь это основа бумажной промышленности, так как является главным реагентом в сульфатной варке целлюлозы для приготовления коричневой оберточной бумаги (крафт-бумаги) и гофрированного картона. Переработка древесных стружек или опилок проводится в горячем щелочном растворе Na_2SO_4. Он растворяет лигнин (коричневый смолистый компонент древесины, соединяющий волокна) и освобождает волокна целлюлозы, которые затем отправляют на машины для изготовления бумаги. Оставшийся раствор выпаривают, пока он не приобретает способность гореть, чтобы давать пар для завода и тепло для выпаривания. Расплавленные Na_2SO_4 и NaOH устойчивы к действию пламени и могут быть использованы повторно. Мировое производство Na_2SO_4 в 1985 г. составило около 4,5 млн т (45% природный, 55% синтетический). Большая часть его (около 70%) используется в бумажной промышленности, остальная применяется при производстве стекла и моющих средств (по 10%). Гидратированная форма $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль) сейчас применяется меньше, чем прежде. Дополнительную информацию о промышленном производстве и применении Na_2CO_3, NaOH и Na_2SO_4 можно найти в [*Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1991, Vol. 1, pp. 1025–1039; 1997, Vol. 22, pp. 354–419].

KNO_3 прежде получали реакцией обмена между $NaNO_3$ и KCl, а теперь синтезируют прямо в процессе производства азотной кислоты из аммиака (с. 395).

Нитраты щелочных металлов — легкоплавкие соли, выше 500 °C они разлагаются с выделением кислорода, например:

$$2NaNO_3 \xrightleftharpoons{\sim 500\ ^\circ C} 2NaNO_2 + O_2$$

$$2NaNO_3 \xrightleftharpoons{\sim 800\ ^\circ C} Na_2O + N_2 + {}^5/_2O_2$$

Термическая устойчивость, как и следует ожидать, увеличивается с ростом атомной массы. Нитраты в виде расплавов широко используются как теплопередающие среды, например в нагревательных банях; так, смесь $LiNO_3$ и KNO_3 (1 : 1) плавится при 125 °C, а тройная смесь из 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$ и 53% KNO_3 может использоваться от температуры плавления (142 °C) до ~600 °C.

Соответствующие нитриты MNO_2 можно получить термическим разложением MNO_3, как указано выше, или реакцией NO с гидроксидом:

$$4NO + 2MOH \longrightarrow 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$

$$6NO + 4MOH \longrightarrow 4MNO_2 + N_2O + 2H_2O$$

Применяют также химическое восстановление нитратов:

$$KNO_3 + Pb \longrightarrow KNO_2 + PbO$$

$$2RbNO_3 + C \longrightarrow 2RbNO_2 + CO_2$$

Для промышленного производства $NaNO_2$ абсорбируют оксиды азота водным раствором Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

Нитриты — белые кристаллические гигроскопичные соли, очень хорошо растворимые в воде. При нагревании в отсутствие воздуха они диспропорционируют:

$$5NaNO_2 \longrightarrow 3NaNO_3 + Na_2O + N_2$$

Нитрит натрия $NaNO_2$ не только используется с нитратами в качестве теплопередающих сред, он находит широкое применение в производстве азокрасителей и других азотсодержащих органических соединений, а также как ингибитор коррозии и консервант для мяса.

Соли других оксокислот и щелочных металлов обсуждаются в следующих главах (бораты — на с. 196, силикаты — на с. 326, фосфиты и фосфаты — на с. 475, сульфиды, гидросульфиды, тиосульфаты и др. — на с. 57 (т. 2), селениты, селенаты, теллуриты и теллураты — на с. 129 (т. 2), гипогалогениты, галогениты, галогенаты и пергалогенаты — на с. 197 (т. 2) и т.д.).

4.3.6. Координационная химия [38–42]

Большие достижения координационной химии щелочных металлов в последние несколько лет заставили по-новому взглянуть на эту, казалось бы, хорошо изученную и предсказуемую область химии. Традиционные представления усиливали господствующее убеждение об очень слабой координационной способности щелочных элементов и объясняли это сравнительно большими размерами и низким зарядом катионов M^+. С этой точки зрения устойчивость координационных соединений должна уменьшаться в ряду Li > Na > K > Rb > Cs. Такая последовательность действительно часто наблюдается, хотя обратный порядок констант устойчивости также известен, например для слабых комплексов с сульфат-, пероксосульфат-, тиосульфат- и гексацианоферрат-ионами в водных растворах [39]. Известно также, что катионы щелочных металлов образуют многочисленные гидраты, или аквакомплексы, которые обсуждались в предыдущем разделе, и проявляют более слабую способность к образованию амминных комплексов, таких как $[Li(NH_3)_4]I$. Очевидно, что комплексами являются также чрезвычайно устойчивые аддукты $LiX \cdot 5Ph_3PO$, $LiX \cdot 4Ph_3PO$ и $NaX \cdot 5Ph_3PO$, где X — крупный анион, например I^-, NO_3^-, ClO_4^-, BPh_4^-, SbF_6^-, $AuCl_4^-$ и т.п. Эти вещества плавятся при 200–315 °C и устойчивы по отношению к воздуху и воде (в которой они нерастворимы). Возможно, они содержат тетраэдрический ион $[Li(OPPh_3)_4]^+$, который обнаружен методом рентгеноструктурного анализа в соединении $LiI \cdot 5Ph_3PO$; пятая молекула Ph_3PO не координирована.

В последние годы эта простая картина существенно изменилась, и теперь ясно, что координационная химия щелочных металлов чрезвычайно богата и разнообразна и нередко превосходит координационную химию переходных элементов. Расцвет этой области обусловлен несколькими факторами: зарождением молекулярной химии лития, использованием объемных лигандов, ростом числа известных амидов, алкоксидов, енолятов металлов и металлоорганических соединений, использованием полидентатных лигандов (краун-эфиров и криптандов). Некоторые из этих аспектов более полно обсуждаются в разделах 4.3.7. и 4.3.8.

Для лития в настоящее время известно не менее 20 типов координации с координационными числами от 1 до 12. Некоторые примеры приведены в табл. 4.3 и на рис. 4.8 и 4.9, которые необходимо внимательно рассмотреть. Объемный лиганд бис(триметилсилил)метил образует производное, в котором (в газовой фазе) КЧ лития равно 1. В кристаллическом состоянии оно полимеризуется, что приводит к КЧ 2 для атома лития (угловая координация) и КЧ 5 для атома углерода. Родственный лиганд трис(триметилсилил)метил дает анионный комплекс, в котором атом лития имеет линейную координацию (КЧ 2). Такая же координация обнаружена в уникальной структуре Li_3N (рис. 4.8,*а*), в которой также присутствует крайне необычная шестерная координация в плоскости. Структура состоит из гексагональных слоев состава Li_2N, чередующихся с расположенными в плоскости атомами лития с КЧ 2. Координационное число атомов азота равно 8 (гексагональная бипирамида). Для атома лития с КЧ 3 известны плоская, пирамидальная и угловая координация; последние два случая показаны на рис. 4.8,*б*, *в* и *г*. Многочисленные примеры соединений лития с КЧ 4 уже упоминались. Атом лития с КЧ 5 может иметь окружение в виде тригональной бипирамиды (как в $[LiBr(phen)_2]$ и в катионе типа «клетки», показанном на рис. 4.8,*д*), квадратной пирамиды (рис. 4.8,*е* и *ж*) или плоского пятиугольника (рис. 4.8,*з*).

Из табл. 4.3 видно, что для атома лития наиболее обычна октаэдрическая координация. Реже при КЧ 6 встречаются плоская координация (рис. 4.8,*а*), пентагонально-пирамидальная координация (рис. 4.8,*и*) или координация в виде неправильного многогранника (рис. 4.9,*а*). Примеры КЧ 7 приведены на рис. 4.9,*б* и *в*. Кубическую координацию (КЧ 8) литий имеет в металле и в некоторых сплавах с металлами, атомные радиусы которых достаточно велики. Координационное число 8 обнаружено также в дилитийнафталиновом комплексе (рис. 4.9,*г*); здесь ароматический углеводород связан с двумя атомами лития как бис(гексагапто)-мостик, а каждый атом лития дополнительно координирует хелатирующий диамин. Еще более сложное димерное кластерное соединение с центральным ядром $Li_6Na_2Ni_2$, схематично показанным на рис. 4.9,*д*, помимо других интересных особенностей содержит атомы лития с КЧ 9.

При холодной обработке металлический литий переходит из кубической объемно-центрированной структуры в кубическую плотнейшую упаковку, в которой каждый атом окружен 12 другими (координационный полиэдр — кубооктаэдр). Ниже 78 K устойчива структура типа гексагональной плотнейшей упаковки, в которой каждый атом лития имеет 12 ближайших соседей, расположенных в вершинах гексагонального аналога кубооктаэдра. Это же очень высокое координационное число обнаружено в димерном сэндвичевом соединении, которое литий образует с конденсированным полициклическим углеводородом 7b*H*-индено[1,2,3-*jk*]флуореном. В данном случае, как видно из рис. 4.9,*е*, координационный полиэдр — гексагональная призма.

Такое же разнообразие структур обнаружено и для более тяжелых щелочных металлов, однако обсуждать их подробно нет необходимости. Структурная химия металлоорганических соединений и родственных комплексов рассматривается в обзорах [41, 43].

Комплексы с хелатирующими органическими реагентами, такими как салицилальдегид и β-дикетонаты, были впервые получены Н. Сиджвиком и его студентами в 1925 г., с тех пор было изучено много таких соединений. Их устойчивость (характеризуемая константами образования) невысока и почти всегда уменьшается в ряду Li > Na > K. Эта ситуация существенно изменилась в 1967 г., когда Ч. Педерсен объявил о синтезе нескольких макроциклических полиэфиров, образующих устойчивые комплексы с катионами щелочных и других металлов [64]. Было обнаружено, что устойчивость комплексов зависит от числа и геометрии расположения атомов кислорода в эфире и прежде всего от соотношения размера и формы потенциального координационного полиэдра и размера катиона. По этой причине устойчивость может быть максимальной для любого катиона. В случае M^I это чаще всего K, реже Na или Rb, еще реже — Li. Педерсен, которому за эти исследования была присуждена Нобелевская премия, придумал для этого класса циклических полиэфиров термин «краун» (корона), потому что, как он сказал, «молекулярная структура похожа на нее, и к тому же катионы могут быть «коронованы» и лишены «короны» без повреждения обоих участников реакции» [65]. Типичные примеры таких краун-эфиров приведены на рис. 4.10. Числовой префикс означает число атомов в гетероцикле, а суффикс — число атомов кислорода. Ароматические кольца могут содержать заместители, их можно заменить остатками нафталина или восстановить до производных

Таблица 4.3. Стереохимия лития

	КЧ и форма	Примеры	Примечания	Ссылки
1		$[LiCH(SiMe_3)_2]$	Газофазная электронография, Li–C 0,203 нм	43
2	Линейная	$[Li\{C(SiMe_3)_3\}_2]^-$	Li–C 0,216 нм, C–Li–C 180°. Катион $[Li(thf)_4]^+$	44
		Li_3N		45
	Изогнутая (уголковая)	$\{LiCH(SiMe_3)_2\}_\infty$	Li_I–N 0,194 нм. См. рис. 4.8,*а*	43
		$[\{Li(\mu\text{-}OCBu^t_3)\}_2]$	Обратите внимание на КЧ 5 для C_α, Li–C 0,214, 0,222 нм; C–Li–C 147–152°, Li–C–Li 152° Li–O 0,1677 нм, O–Li–O 103°	46
3	Плоская	$[\{Li(\mu\text{-}NR_2)(OEt_2)\}_2]$	R = $SiMe_3$; Li–N 0,206 нм, Li–O 0,195 нм; N–Li–N 105°, N–Li–O 127,5°. См. также ниже рис. 4.13	47, 48, 49
	Пирамидальная	$[Li_5(N{=}CPh_2)_6\{O{=}P(NMe_2)_3\}]^-$	Кластерный анион, см. рис. 4.8,*б*	50
	Угловая	$[(LiEt)_4]$	Кубаноподобный кластер, см. рис. 4.8,*в*	
		$[(LiOCMe_2Ph)_6]$; $[\{Li(цикло\text{-}C_6H_{11})\}_6]$	Гексагональная призма, см. рис. 4.8,*г*	
4	Тетраэдрическая	$[Li(MeOH)_4]I$	См. также $[Li(thf)_4]^+$ выше (на строке 3) и рис. 4.8,*б*	51
		$\{LiAl(\mu\text{-}C_2H_5)_4\}_\infty$		
5	Тригонально-бипирамидальная	$[LiBr(phen)_2].Pr^iOH$	Br экваториальный, один N из каждого phen аксиальный; N–Li–N 169°; Pr^iOH не координирован	52
	Квадратно-пирамидальная	$[LiL][ClO_4]$	L — аза-«клетка», см. рис. 4.8,*д*	53
	Плоская	$[LiL'][BPh_4]$	L′ — аза-«клетка», см. рис. 4.8,*е*	54
		$[\{Li(thf)\}_4(C_4Bu^t_2)_2]$	Димерный литийбутатриеновый комплекс, рис. 4.8,*ж*	55
		$[LiL'']PF_6]$	L″ — пентадентатный лиганд на рис. 4.8,*з*	56
6	Октаэдрическая Плоская	LiX	Тип NaCl, X = H, F, Cl, Br, I. Также $LiIO_3$; $LiNO_3$ (тип кальцита); $LiAlSi_2O_6$ (сподумен)	
	Пентагонально-пирамидальная	Li_3N	См. рис. 4.8,*а*. Li_{II} удален от 3 Li_{II} и 3 N на 0,213 нм	45
	Неправильная	$[LiL^*(MeOH)][PF_6]$	См. рис. 4.8,*и*	57
		$[Li_2(\mu\text{-}\eta^4,\eta^4\text{-}C_6H_8(tmeda)_2)]$	См. рис. 4.9,*а*	58
7	Неправильная	$[Li(\eta^4\text{-}C_5H_4SiMe_3)(tmeda)]$	5 C на 0,227 нм, 2 N на 0,215 нм, см. рис. 4.9,*б*	59, 60
		$[Li_2(\mu\text{-}\eta^5,\eta^5\text{-}C_8H_6)(dme)_2]$	Пентален-диметоксиэтановый комплекс, рис. 4.9,*в*	
8	Кубическая	Металлический Li	ОЦК[1] решетка	
		LiHg, LiTl	Тип CsCl	
	Неправильная	$[Li_2(\mu\text{-}\eta^6,\eta^6\text{-}C_{10}H_8)(tmeda)_2]$	Дилитийнафталиновый комплекс, рис. 4.9,*г*	61
9	Неправильная	$[Na_2Ph(Et_2O_2)(Ph_2Ni)_2N_2NaLi_6(OEt)_4(Et_2O)]_2$	Рис. 4.9,*д*. 4 Li имеют КЧ 9 (1, 2, 5, 6), КЧ Li(4) 7 , КЧ Li(3) 6	62
12	Кубооктаэдрическая	Металлический Li (холодная обработка, КПУ[2])	Ниже 78 K у Li решетка ГПУ[3] (КЧ 12);	
	Гексагонально-призматическая	$[Li_2(\mu\text{-}C_{19}H_{12})_2]$	Димер 7b*H*-инденофлуоренида лития, см. рис. 4.9,*е*	63

[1] ОЦК — объемно-центрированная кубическая
[2] КПУ — кубическая плотнейшая упаковка
[3] ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка

циклогексила. Размер полости для кооординации зависит от числа атомов в цикле; в табл. 4.4 эти размеры сравниваются с принятыми ионными диаметрами. Наилучшими координирующими агентами являются циклы из 15–24 атомов, включающие от 5 до 8 атомов кислорода. Атомы азота и серы также могут выступать как доноры в аналогичных макрогетероциклах.

В настоящее время многих из этих комплексов изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. Примеры структур приведены на рис. 4.11. Из них видно, что по крайней мере для больших катионов координационное насыщение и направленность связей имеют гораздо меньшее значение, чем для многих комплексов переходных элементов [66, 67]. Интерес к этим лигандам обусловлен

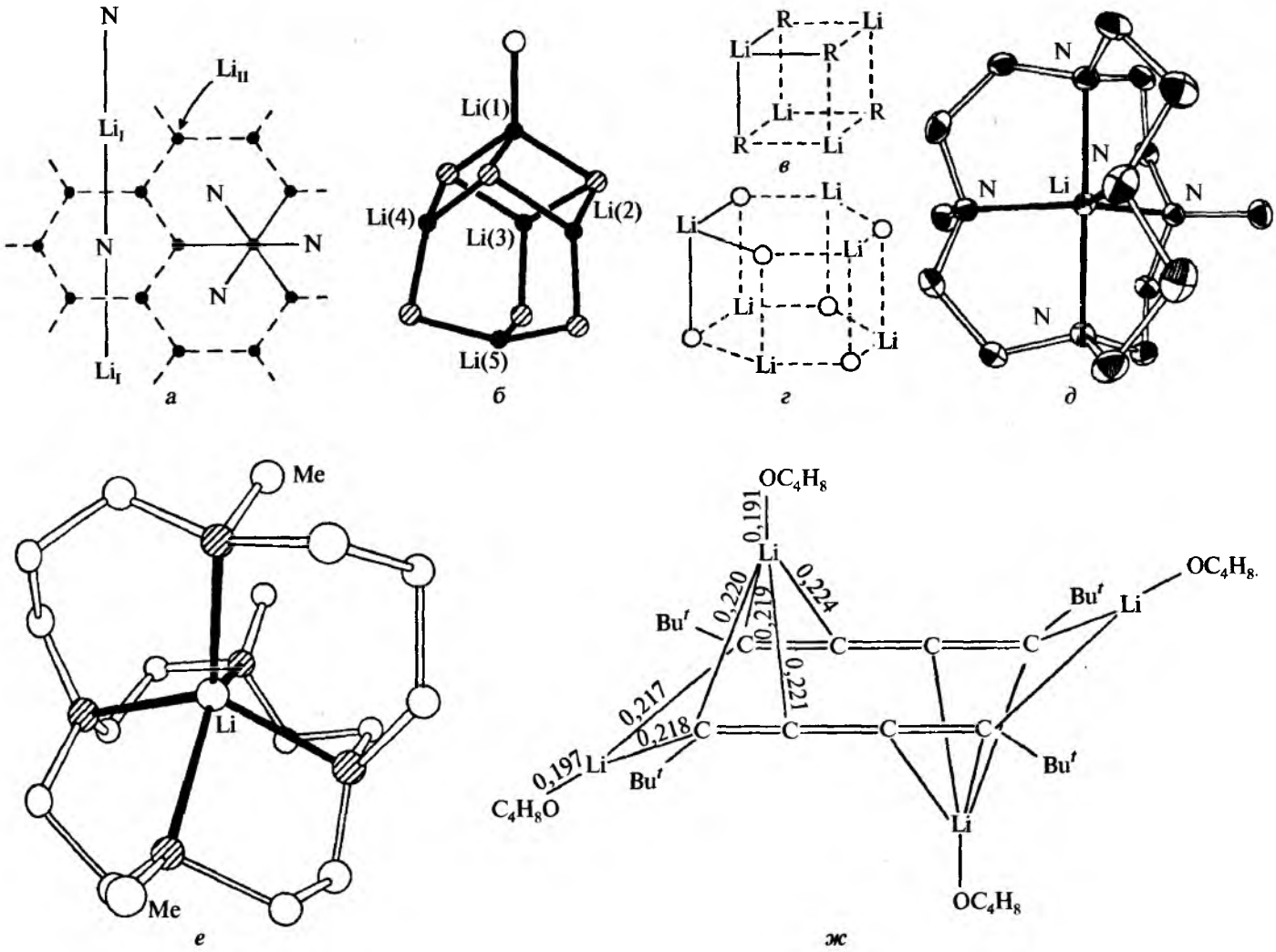


Рис. 4.8. Структуры некоторых соединений лития с КЧ от 2 до 6. *а* — Уникальная структура Li_3N [45]. *б* — Кластерный анион $[Li_5(N{=}CPh_2)_6\{O{=}P(P(NMe_2)_3\}]^-$, содержащий четыре атома Li с пирамидальной координацией и один с тетраэдрической [48] [● = Li; ○ = $(Me_2N)_3P{=}O$, ⊘ = $Ph_2C{=}N$]. *в* — Схематическое строение кубаноподобного кластера $[(LiEt)_4]$ (складчатые кольца) [49]. *г* — Схематическое строение гексагонально-призматического кластера $[(LiOCMe)_2Ph_6]$ (складчатые кольца) [50]. *д* — Катионы Li^+ внутри тригональной бипирамиды, образованной криптандом диметилпентааза[5.5.5]гептадеканом (L) [53]. *е* — Катионы Li^+ внутри квадратной пирамиды, образованной криптандом триметилпентааза[7.5.5]нонадеканом (L′) [54]. *ж* — В димерном дилитийбутатриеновом комплексе квадратно-пирамидальная координация двух атомов Li и тригональная координация других двух атомов Li [55]. *з* — Координация Li^+ плоским пентадентатным макроциклическим диметилтетрааза[6.0.0]пиридинофандиеном (L″) [56]. *и* — Пентагонально-пирамидальная координация Li^+ пентадентатным макроциклом (L*) и апикальным лигандом MeOH; L* = (бис-2-гидроксиэтил)-6*H*,13*H*-трипиридогептаазапентадецин [57]

также их использованием в биохимическом моделировании, так как они иногда имитируют поведение природных нейтральных макроциклических антибиотиков (например, валиномицина, нигерецина, энниатина и др.) [68, 69]. Они могут также пролить свет на до сих пор неясную чрезвычайно эффективную селективность биологических систем по отношению к натрию и калию [68–70].

Другая группа очень эффективных лигандов, используемых в последнее время для координации катионов щелочных металлов, — макроциклические полидентатные лиганды, которые Ж.М. Лен назвал криптандами [71], например $N\{(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2\}_3N$ (рис. 4.12,*а*, *б*). Он образует комплекс $[Rb(crypt)]CNS \cdot H_2O$, в котором лиганд заключает катион в координационный полиэдр, имеющий форму двухшапочной тригональной призмы (рис. 4.12,*в*, *г*). Такие комплексы находят все большее применение в жидкостной экстракции, межфазном катализе [72], стабилизации необычных или химически очень активных степеней окисления и проведении реакций, которые

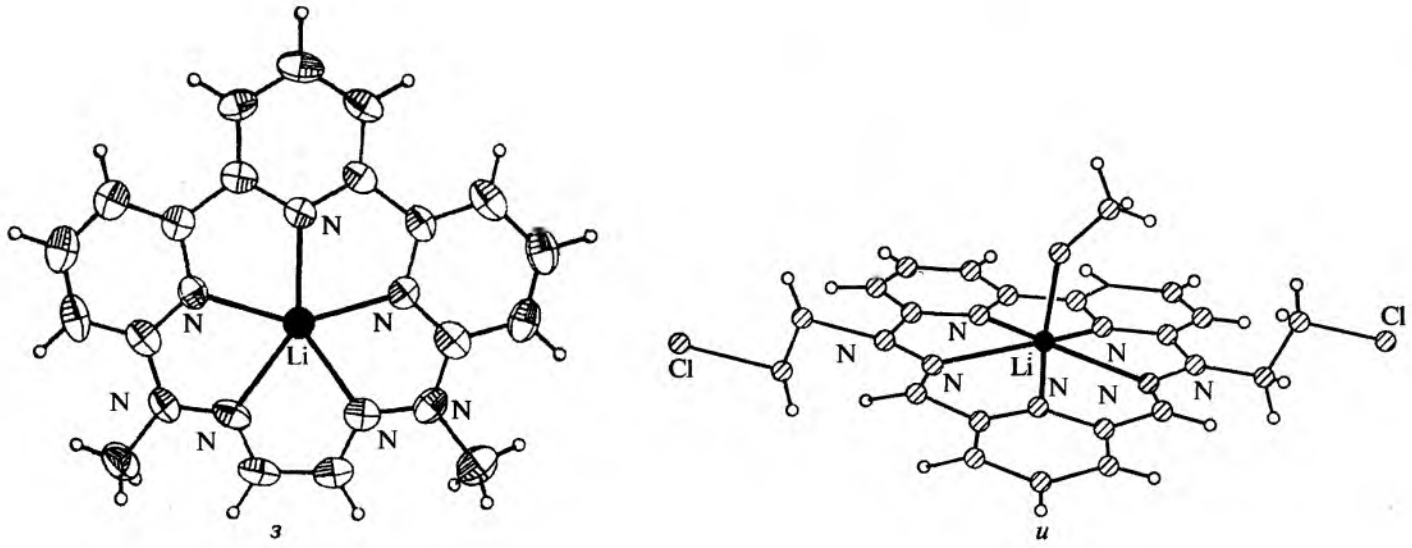


Рис. 4.8. *Продолжение*

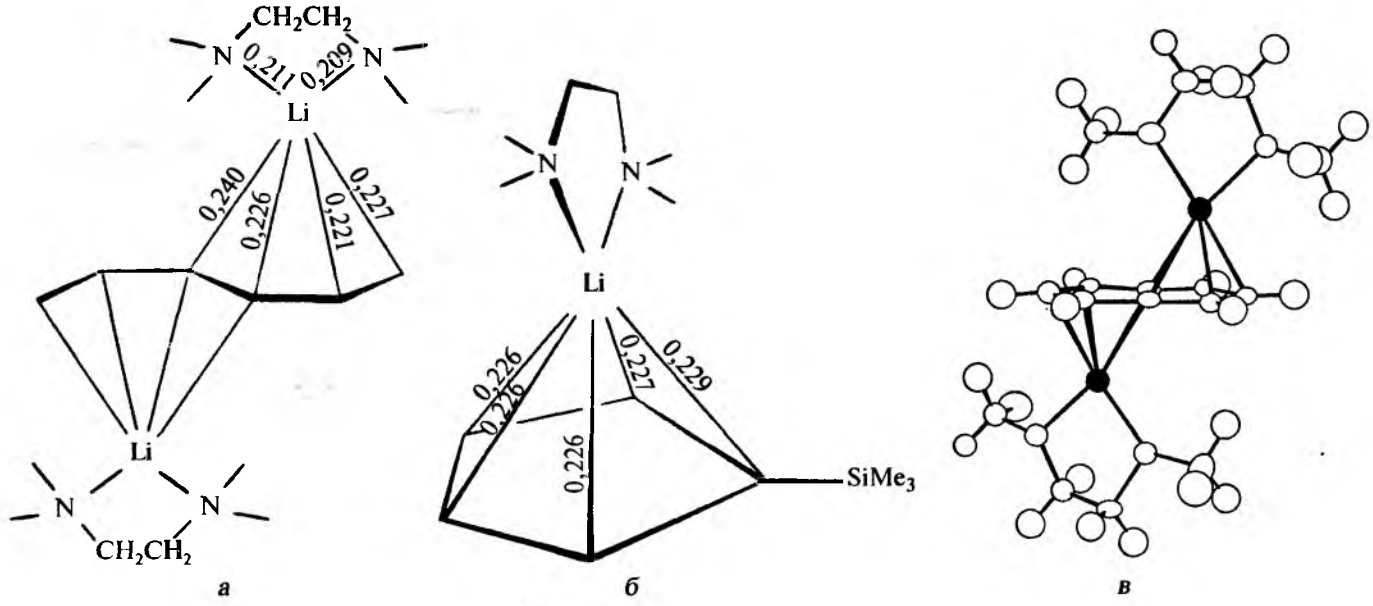


Рис. 4.9. Структуры некоторых литийорганических соединений с КЧ от 6 до 12. *а* — Комплекс дилитийбис(тетраметилэтилендиамин)гексатриен; каждый атом Li координирован мостиковым бистетрагапто-триеном и одним хелатирующим лигадом tmeda [58]. *б* — Комплекс триметилсилилциклопентадиениллития с tmeda [59]. *в* — Комплекс дилитийпентален-диметоксиэтан [60]. *г* — Комплекс дилитийнафталина с tmeda [61]. *д* — Ядро $Li_6Na_2Ni_2$ в кластере $[(Na_2Ph(Et_2O)_2(Ph_2Ni)_2N_2NaLi_6(OEt)_4(Et_2O)]_2$, содержащее четыре атома Li с КЧ 9 (1, 2, 5, 6), Li(4) с КЧ 7 и Li(3) с КЧ 6 [62]. *е* — Гексагонально-призматическая координация атома Li (КЧ 12) в его димерном *H*-инденофлуорениде [63]

невозможны в других условиях. Подбором подходящих лигандов можно добиться необыкновенной селективности комплексообразования, некоторые наиболее впечатляющие примеры таковы: $K^+/Na^+ \sim 10^5$, $Cu^{2+}/Zn^{2+} \sim 10^8$, $Cd^{2+}/Zn^{2+} \sim 10^9$.

Быстро развивающаяся область применения криптандов и других макроциклических полидентатных лигандов — защита чувствительных анионов от поляризующего и дестабилизирующего действия зарядов катионов; лиганды «захватывают» катионы и предотвращают их приближение к анионам. Например, озониды калия, рубидия и цезия образуют устойчивые растворы в типичных органических растворителях (CH_2Cl_2, тетрагидрофуран, MeCN), если катионы координированы краун-эфирами или криптандами. Это позволяет исследовать

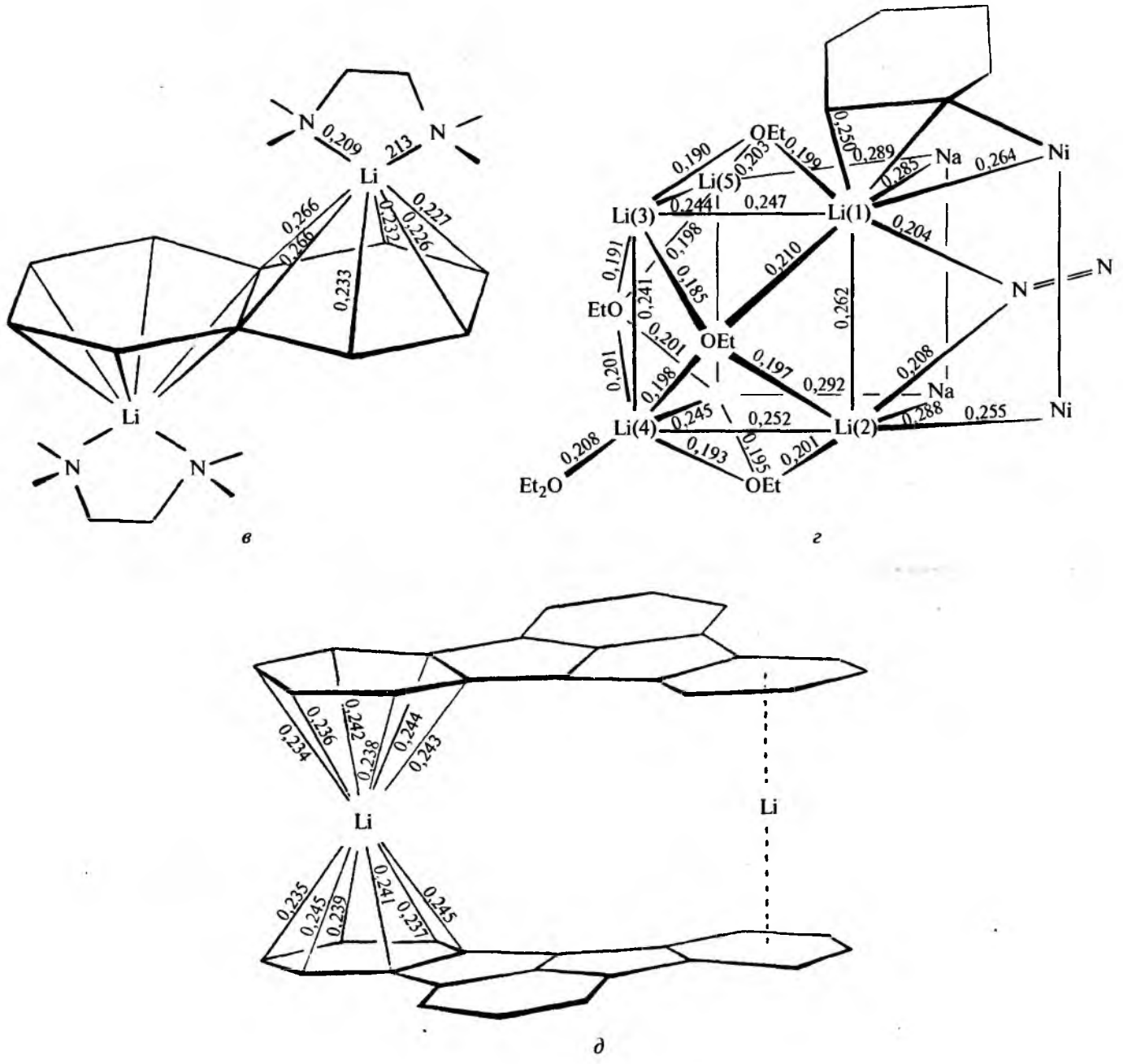


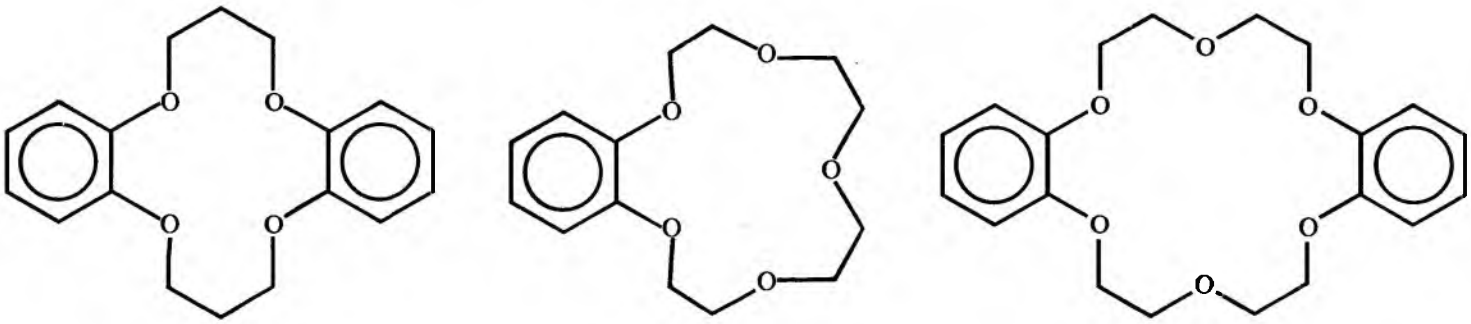
Рис. 4.9. *Продолжение*

химию иона O_3^- в растворах при комнатной температуре [73]. Медленное выпаривание аммиачных растворов таких комплексов приводит к образованию красных кристаллов. Рентгеноструктурный анализ [Rb(η^6-18-crown-6)(η^2-O_3)(NH_3)] показал, что КЧ атома Rb равно 9, длины связей O–O в хелатирующем озонид-ионе равны 0,129 и 0,130 нм, а угол O–O–O равен 117°.

Наиболее впечатляющим результатом в данной области стало выделение комплексов, содержащих одноатомные анионы щелочных металлов. Например, при взаимодействии натрия с криптандом в присутствии $EtNH_2$ была впервые получена натридная соль, содержащая ион Na^- [74].

$$2Na + N\{(C_2H_4O)_2C_2H_4\}_3N \xrightarrow{EtNH_2} [Na(crypt)]^+Na^-$$

Анион Na^- располагается на расстоянии 0,555 нм от ближайшего атома азота и 0,515 нм — от ближайшего атома кислорода, что указывает на его изолированное существование в данной структуре. Аналогичным образом были получены калиды, рубидиды и цезиды [74]. Та же методика была использована для приготовления растворов и даже кристаллов электридов, в которых



Дибензо-14-краун-4 Бензо-15-краун-5 Дибензо-18-краун-6

Рис. 4.10. Схематическое изображение неплоских структур некоторых типичных краун-эфиров

Таблица 4.4. Сравнение ионных диаметров и размеров полости краун-эфиров

Катион	Ионный диаметр, нм	Катион	Ионный диаметр, нм	Полиэфирный цикл	Размер полости, нм
Li^+	0,152	Mg^{2+}	0,144	14-краун-4	0,120–0,150
Na^+	0,204	Ca^{2+}	0,200	15-краун-5	0,170–0,220
K^+	0,276	Sr^{2+}	0,236	18-краун-6	0,260–0,320
Rb^+	0,304	Ba^{2+}	0,270	21-краун-7	0,340–0,430
Cs^+	0,334	Ra^{2+}	0,296	—	—

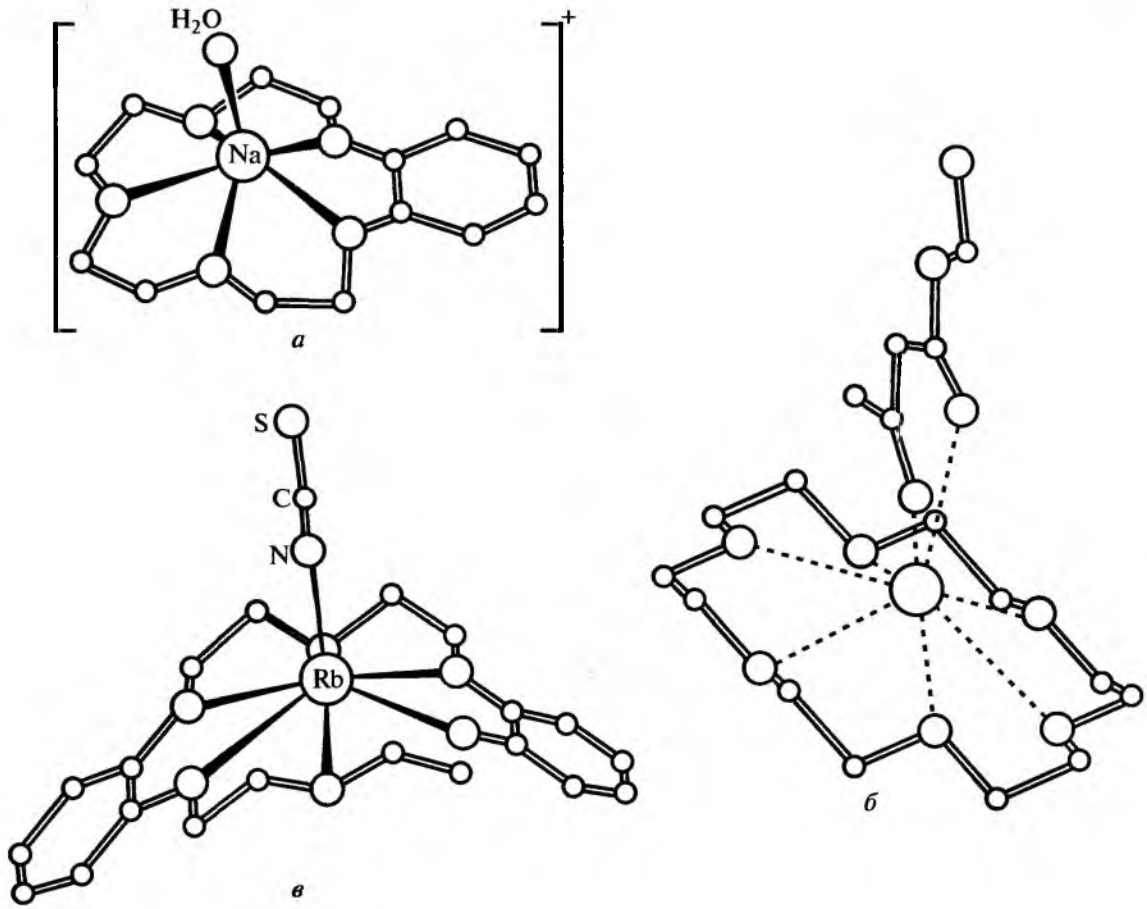
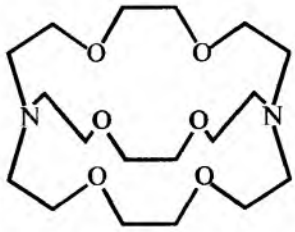
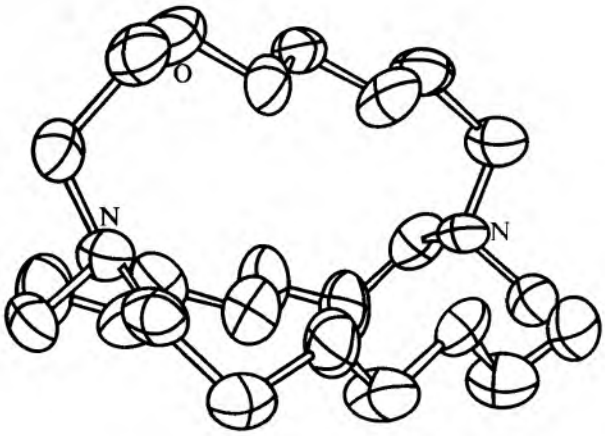


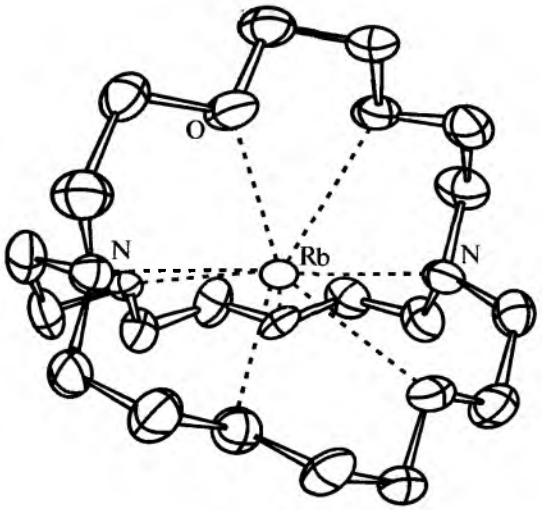
Рис. 4.11. Молекулярные структуры типичных комплексов краун-эфиров с катионами щелочных металлов: *а* — комплекс натрия с бензо-15-краун-5 и водой, в котором атом Na координирован 6 атомами кислорода в вершинах пентагональной бипирамиды; *б* — комплекс 18-краун-6 с этилацетилацетонатом калия содержит атом K, несимметрично координированный 8 атомами кислорода; *в* — ионная пара RbNCS, координированная дибензо-18-краун-6, у атома Rb КЧ 7



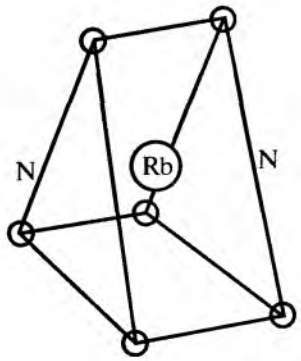
а – Криптанд



б – Молекулярная структура и конформация свободного макробициклического криптанда



в – Молекулярная структура комплекса катиона из RbSCN с криптандом



г – Схематическое изображение двухшапочной тригонально-призматической координации иона Rb+

Рис. 4.12. Типичный криптанд и его комплексы

«захваченные» электроны могут играть роль анионов. Типичные примеры: $[K(crypt)]^+e^-$ и $[Cs(18\text{-crown-}6)]^+e^-$ [74, 75].

Макроциклы очень эффективны как полидентатные лиганды, однако устойчивые комплексы щелочных металлов можно получить и без их помощи. Дополнительная конформационная гибкость без потери координационных свойств может быть достигнута синтезом бензольных производных с 2–6 подвешенными меркапто-полиэфирными группами $C_6H_{6-n}R_n$, где $R = -SCH_2H_4OC_2H_4OMe$, $-S(C_2H_4O)_3Bu$ и т.д. Такие «многоногие» лиганды более эффективны, чем краун-эфиры, и часто не уступают криптандам [76]. На самом деле даже нет необходимости применять именно органические лиганды; так, гетерополивольфрамат $(NH_4)_{17}Na[NaW_{21}Sb_9O_{86}] \cdot 14H_2O$ по сути представляет собой неорганический криптат с полностью окруженным атомом натрия. Обнаружено, что это соединение обладает заметной противовирусной активностью [77].

4.3.7. Имиды, амиды и родственные соединения [78, 79]

Перед обсуждением металлоорганических соединений щелочных элементов (которые содержат связи M–C, разд. 4.3.8) удобно рассмотреть другой важный класс соединений, содержащих связи M–N. Тем самым мы сохраним логику изложения мтериала: мы начали с рассмотрения связей M–X (т.е. галогенидов, разд. 4.3.2) и M–O (оксидов, гидроксидов и т.д., разд. 4.3.3–4.3.5), продолжением

будет анализ связей M–N и завершением обсуждение связей M–C. Мы увидим, что в данной области в последнее десятилетие были достигнуты серьезные результаты. Например, в настоящее время общепризнано, что во всех этих классах соединений связь между щелочным металлом и неметаллом является преимущественно ионной. Более того, структурные исследования соединений со связями Li–N привели к возникновению плодотворной концепции циклических стопочных и циклических лестничных структур, которая, в свою очередь, позволила объяснить многие непонятные ранее структурные особенности.

Имиды лития — неустойчивые на воздухе соединения с общей формулой $(RR'C{=}NLi)_n$. Они могут быть получены с высокими выходами присоединением литийорганического соединения к тройной связи нитрила (уравнение (1)) или литиированием кетимина (уравнение (2)).

$$R'Li + RC{\equiv}N \longrightarrow RR'C{=}NLi \qquad (1)$$

$$R''Li + RR'C{=}NH \longrightarrow RR'C{=}NLi + R''H \qquad (2)$$

Имиды лития оказались удобными реагентами для синтеза иминопроизводных большого числа других элементов (например, Be, B, Al, Si, P, Mo, W и Fe) в соответствии с уравнением (3).

$$R''_3SiCl + RR'C{=}NLi \longrightarrow RR'C{=}NSiR''_3 + LiCl \qquad (3)$$

Если и R, и R′ — арильные группы, образующиеся имиды лития представляют собой аморфные нерастворимые (преимущественно полимерные) твердые вещества, но если хотя бы одна группа R или R′ не является арильной, образуются растворимые кристаллические гексамеры. В основе структуры этих гексамеров лежит кластер Li_6N_6, который получается при наложении двух слегка складчатых гетероциклических колец Li_3N_3 таким образом, что атом лития каждого кольца находится прямо над или под атомом азота соседнего кольца (см. схематическое изображение на рис. 4.13,*а*; ср. со структурой аналогичного гексамерного алкоксида на рис. 4.8,*г*). На рис. 4.13,*б* на примере соединения $[Me_2N(Ph)C{=}NLi]_6$ кластер показан с другой точки зрения — перпендикулярно открытым шестиугольным основаниям стопки. Формирование подобных гексамеров можно рассматривать как ступенчатый процесс. Сначала образуются ионные пары (мономеры) $Li^+[N{=}CRR']^-$, в которых КЧ лития равно 1. Затем они объединяются в циклические тримеры $(LiN{=}CRR')_3$, содержащие ионы Li^+ с КЧ 2. Такие кольца представляют собой практически плоские системы (планарность кольца $(LiN)_3$ распространяется через имидо-атомы C до α-ато-

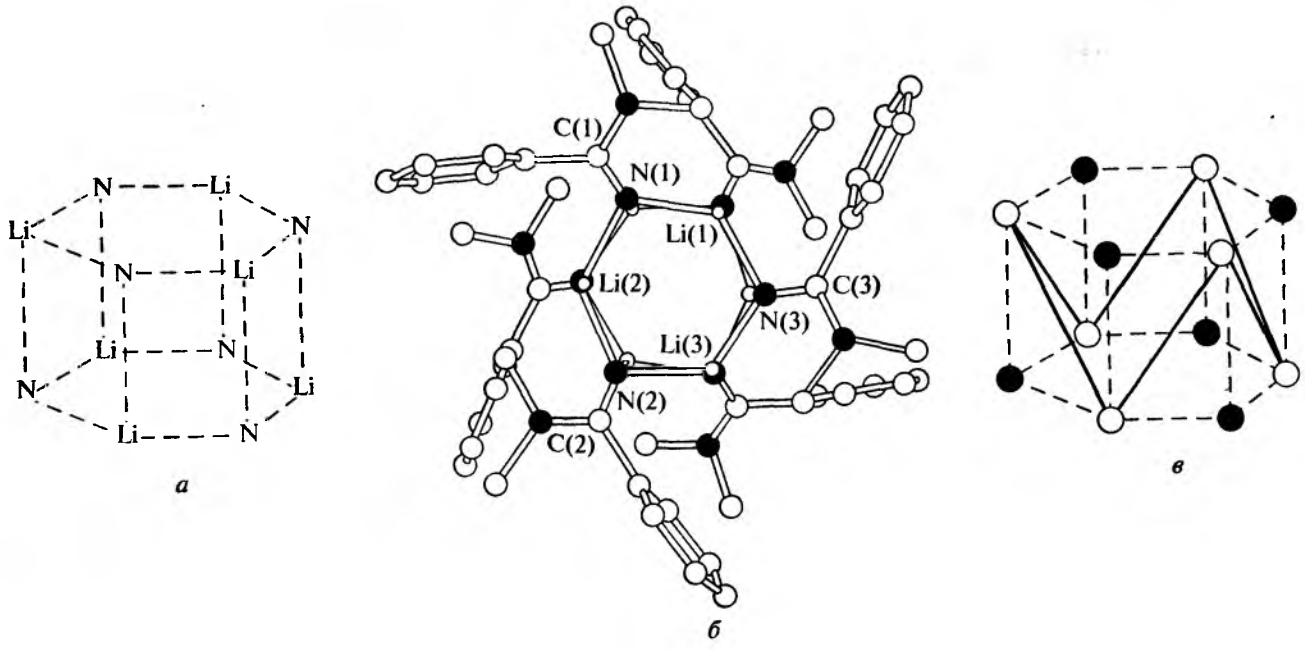


Рис. 4.13. Схематическое изображение кластера Li_6N_6 в гексамерных имидах лития (*а*). Структура $[Me_2N(Ph)C{=}NLi]_6$ по данным РСА (вид сверху), показано наложение двух шестичленных колец Li_3N_3 друг на друга (*б*). Каждый атом лития отстоит от ближайших атомов лития соседнего кольца на 0,248 нм (сплошные линии); расстояния Li–N (пунктирные линии) в среднем равны 0,198 нм внутри каждого кольца и 0,206 нм между кольцами [80] (*в*)

мов R и R′ включительно), поэтому два кольца могут соединиться друг с другом плоскостями $(LiN)_3$, при этом КЧ лития увеличивается до 3. Такое объединение приводит к потере планарности исходных тримерных циклов, что препятствует дальнейшему наращиванию стопки. Еще одна особенность стопочной гексамерной структуры — близкое расположение соседних атомов лития по диагоналям квадратных граней (рис. 4.13,*в*). Каждый атом лития отстоит лишь на 0,248 нм от своих ближайших соседей. Это расстояние намного меньше, чем в металлическом литии (0,304 нм) и даже в ковалентных двухатомных молекулах Li_2 (0,274 нм), однако оно не означает наличие металлической или ковалентной связи металл–металл. Такое тесное соседство просто отражает маленький размер иона Li^+. Например, расстояние Li–Li в LiF (который имеет структуру типа NaCl) равно 0,284 нм, что на 7% меньше, чем расстояние Li–Li в металлическом литии.

Концепция наложения циклов друг на друга используемая для объяснения существования и структуры гексамерного имида лития, может быть применена для циклов со связями Li–C, Li–N и Li–O, а также кластеров различных размеров [78, 79], однако подробный анализ таких структур выходит за рамки данной книги.

В отличие от плоских (sp^2) азотных центров в имидах лития, для амидов лития $(RR'NLi)_n$ характерна тетраэдрическая конфигурация (sp^3) атомов

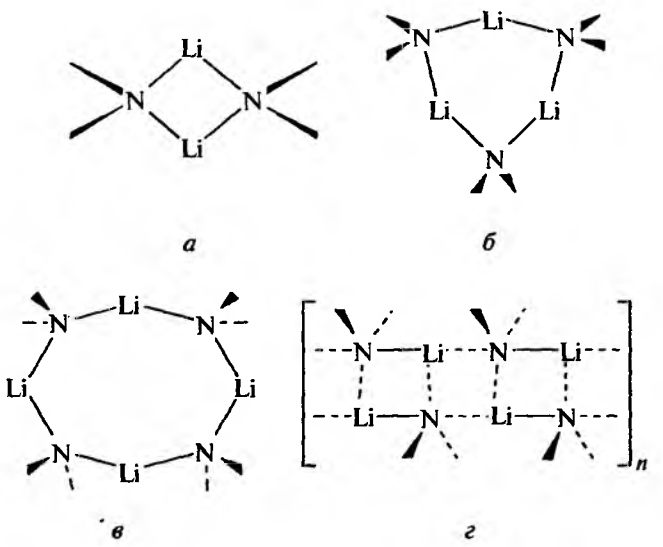


Рис. 4.14. Схематическое изображение четырехчленных (*а*), шестичленных (*б*) и восьмичленных (*в*) гетероциклов $(LiN)_n$; органические группы у атомов N расположены выше и ниже плоскости цикла. Лестничная структура, образованная боковым объединением двух фрагментов Li_2N_2 (*г*)

азота. В этом случае экзоциклические группы R и R′ находятся над и под плоскостью $(LiN)_n$, что препятствует наложению циклов. Известны кольца различных размеров с $n = 2$, 3 или 4 в зависимости от природы заместителей (рис. 4.14,*а*, *б* и *в*). Очень интересен случай $n = 2$, поскольку четырехчленные гетероциклы Li_2N_2 могут ассоциироваться

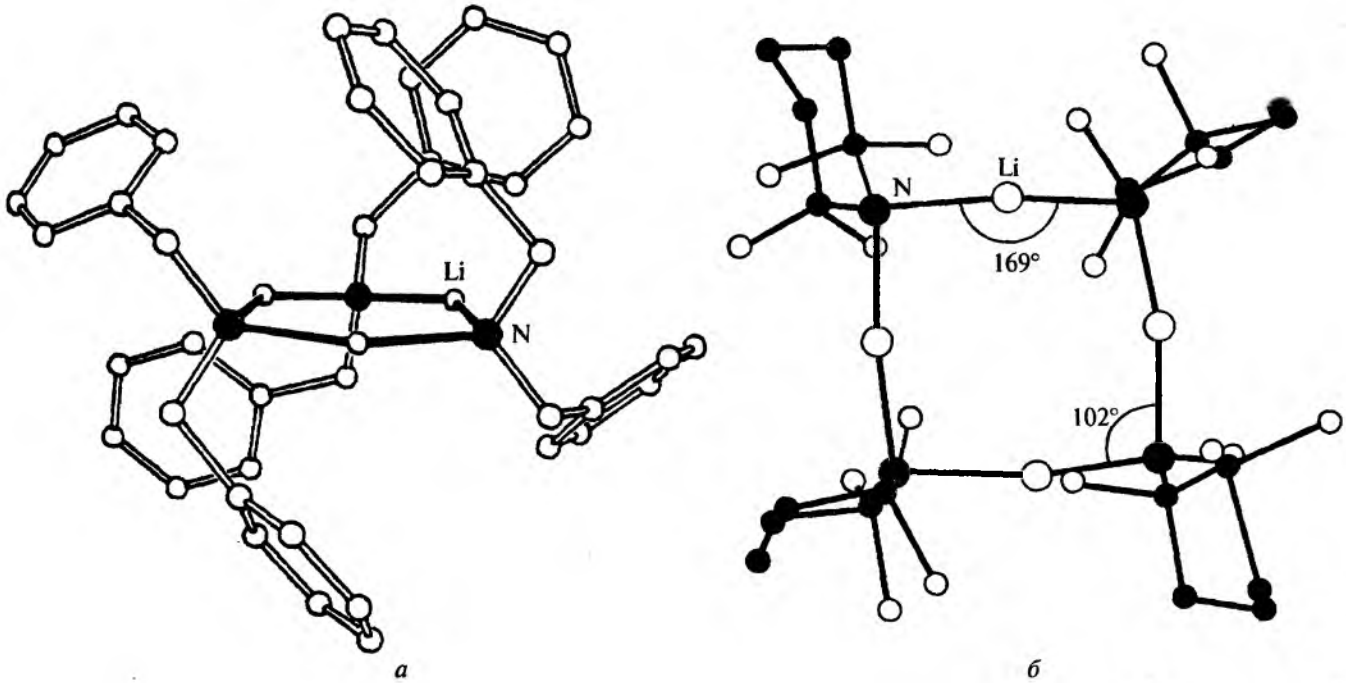


Рис. 4.15. Строение дибензиламидолития $[(PhCH_2)_2NLi]_3$ [81] (*а*) и тетраметилпиперидинатолития $[Me_2C(CH_2)_3CMe_2NLi]_4$ [82] (*б*) по данным РСА

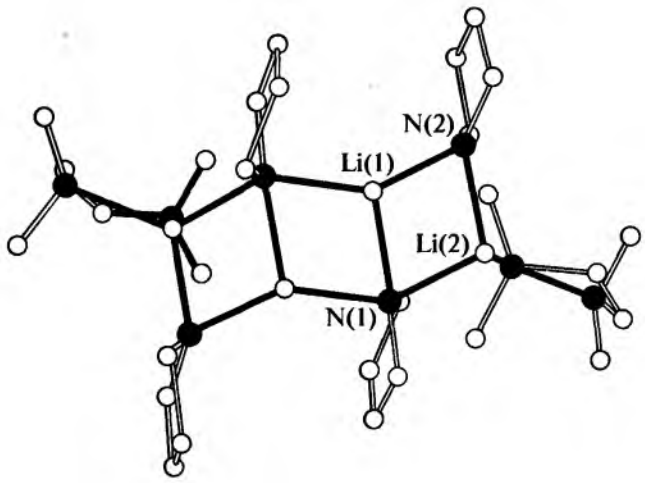


Рис. 4.16. Строение по данным РСА [83] лестничного комплекса $[(H_2\overline{C(CH_2)_3NLi})_2 \cdot tmeda]_2$

за счет объединения ребер (а не граней), образуя лестничные структуры, как показано на рис. 4.14,*г*. Примерами амидолитиевых гетероциклов могут служить $[(Me_3Si)_2NLi]_2$ (газовая фаза), $[(PhCH_2)_2NLi]_3$ (рис. 4.15,*а*) и тетрамерный тетраметилпиперидинатолитий $[Me_2\overline{C(CH_2)_3CMe_2NLi}]_4$ (рис. 4.15,*б*). Напротив, литиирование циклического амина пирролидина в присутствии хелатирующего лиганда тетраметилэтилендиамина (tmeda) приводит к лестничному комплексу $[(H_2\overline{C(CH_2)_3NLi})_2 \cdot tmeda]_2$ (рис. 4.16). Детальный анализ межатомных расстояний в этой структуре ясно показывает, что лестничное строение достигается за счет бокового соединения двух внешних колец Li_2N_2. Связи Li–N в этих соединениях считаются преимущественно ионными.

4.3.8. Металлоорганические соединения [41, 42, 84, 85]

Некоторые структурные особенности металлоорганических соединений щелочных металлов уже упоминались в разд. 4.3.6. Диагональное сходство лития с магнием (с. 81) и широкое применение в синтезах реактивов Гриньяра (с. 132–135) позволяют предположить, что на основе лития и, возможно, других щелочных металлов можно получить полезные для синтеза металлоорганические реагенты. Так и оказалось в действительности [86].

Литийорганические соединения легко получаются из металлического лития (это одна из важнейших областей применения металла). Из-за высокой активности как исходных реагентов, так и продуктов необходимо работать в инертной атмосфере, исключающей присутствие воздуха и влаги. Литий непосредственно реагирует с алкилгалогенидами (обычно используют хлориды) в петролейном эфире, циклогексане, бензоле или диэтиловом эфире:

$$2Li + RX \xrightarrow{\text{растворитель}} LiR + LiX$$

Реакционная способность и выход продукта существенно увеличиваются при добавлении в литий 0,5–1% натрия. Эта реакция годится для синтеза алкильных производных более тяжелых металлов 1-й группы. Арильные производные лития удобнее получать путем обмена метал–галоген с использованием $LiBu^n$ и арилиодида, а винильные, аллильные и другие ненасыщенные производные — по реакции трансметаллирования:

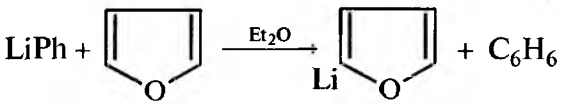
$$LiBu^n + ArI \xrightarrow{\text{эфир}} LiAr + Bu^nI$$

$$4LiPh + Sn(CH{=}CH_2)_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 4LiCH{=}CH_2 + SnPh_4$$

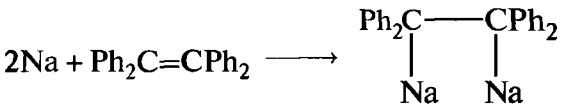
Если необходимо выделение продукта, а не его прямое применение в дальнейшем синтезе, то используют реакцию между избытком лития и ртутьорганическим соединением:

$$2Li + HgR_2 \text{ (или } HgAr_2) \xrightarrow[\text{эфир или бензол}]{\text{петролейный}} 2LiR \text{ (или } LiAr) + Hg$$

Подобные реакции возможны и для других щелочных металлов. Металлирование (обмен метал–водород) и присоединение металлов к алкенам также приводят к металлоорганическим производным:

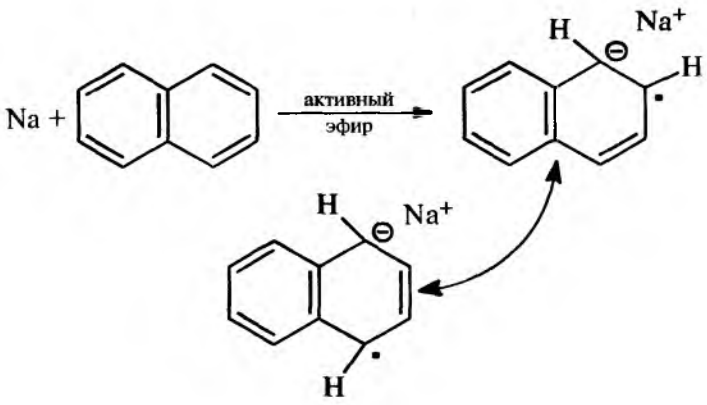


$$2Na + 3C_5H_6 \longrightarrow 2NaC_5H_5 + C_5H_8$$



$$2Cs + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CsCH_2CH_2Cs$$

В присутствии некоторых эфиров, например Me_2O, $MeOCH_2CH_2OMe$ или тетрагидрофурана, натрий образует темно-зеленые чрезвычайно реакционноспособные парамагнитные аддукты с полиядерными ароматическими углеводородами, такими как нафталин, фенантрен, антрацен и др.:



Эти соединения во многих отношениях похожи на растворы щелочных металлов в жидком аммиаке (с. 82).

Наиболее ионными среди металлоорганических соединений элементов 1-й группы являются ацетилениды и дикарбиды, образующиеся при депротонировании алкинов в жидком аммиаке:

$$Li + HC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3(ж)} LiC{\equiv}CH + {}^1/_2H_2$$

$$2Li + HC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_3(ж)} Li_2C_2 + H_2$$

Самое важное промышленное применение LiC_2H — производство витамина А. Ацетиленид способствует этинилированию метилвинилкетона, которое приводит к образованию ключевого промежуточного третичного спирта. Ацетилениды и дикарбиды других щелочных элементов получают тем же способом. Соединения этого типа синтезируют не только в жидком аммиаке. В кипящем гексане можно добиться дальнейшего замещения с образованием ярко-красного перлитийпропина Li_4C_3 [87].

$$4LiBu^n + CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{\text{гексан}} Li_3CC{\equiv}CLi + 4C_4H_{10}$$

Литийорганические соединения термически неустойчивы, большинство из них постепенно разлагается до LiH и алкена при комнатной (или более высокой) температуре. К наиболее устойчивым относятся бесцветные кристаллические LiMe (разлагается выше 200 °C), $LiBu^n$ и $LiBu^t$ (разлагаются в небольшой степени при выдерживании в течение нескольких дней при 100 °C). Как правило, алкильные производные лития имеют необычное тетрамерное или гексамерное строение (см. предыдущий раздел). По физическим свойствам эти олигомеры похожи на ковалентные соединения (достаточно высокая летучесть, высокая растворимость в органических растворителях и низкая электропроводность в расплавленном состоянии). Тем не менее в настоящее время обычно считают, что в центральном ядре $(LiC)_n$ связи преимущественно ионные, хотя оценки степени разделения зарядов дают разброс значений от 55 до 95% [88–91]. Это очевидное противоречие может быть разрешено, если учесть, что полимеризация мономеров (Li^+R^-) в бесконечные ионные образования, как в галогенидах щелочных металлов, затруднена из-за громоздких групп R. Более того, эти органические группы, внутри которых связи ковалентные, почти полностью окружают ионное ядро и потому определяют физические свойства веществ. Такие ионно-ковалентные олигомеры получили название «супрамолекулы» [92].

Строение и образование связей особенно подробно изучены для метиллития. Кристаллическая структура состоит из взаимосвязанных тетрамерных групп $(LiMe)_4$, как показано на рис. 4.17. Отдельный кластер Li_4C_4 содержит тетраэдр, образованный четырьмя атомами лития, а атомы углерода расположены над центрами его граней. Кластер в целом имеет форму искаженного куба. Кластеры объединены вдоль диагоналей куба мостиковыми группами CH_3. Расстояние Li–C (0,236 нм) между кластерами очень близко к расстоянию Li–C внутри кластеров (0,231 нм). Таким образом, КЧ атомов углерода равно 7 (связи с тремя атомами водорода и четырьмя атомами лития). Расстояние Li–Li внутри кластера равно 0,268 нм, что практически совпадает с величиной 0,2673 нм для молекул Li_2 в газообразном состоянии и существенно меньше, чем значение 0,304 нм для металлического лития (где каждый атом лития имеет 8 ближайших соседей). Следовательно, каждый атом лития взаимодействует с тремя другими атомами лития и тремя атомами углерода в своем кластере, а также с одним атомом углерода и тремя атомами водорода в соседнем кластере. Детальные расчеты показывают, что взаимодействия C–H···Li вносят большой вклад в общее связывание [91]. Такие «агостические» взаимодействия были впервые обнаружены в метиллитии задолго до того, как была осознана их важная роль в металлоорганических соединениях переходных элементов. Этот эффект еще более заметен в $(LiEt)_4$, где α-H-атомы этильной группы находятся на расстоянии 0,198 нм от соседнего атома лития [79, 91] (ср. со значением 0,1043 нм в твердом LiH, имеющем структуру NaCl; с. 68, 87).

Производные лития с высшими алкилами имеют похожие структуры, в которых полиэдрические кластеры атомов металла связаны мостиковыми алкильными группами, расположенными над центрами треугольных граней этих кластеров.

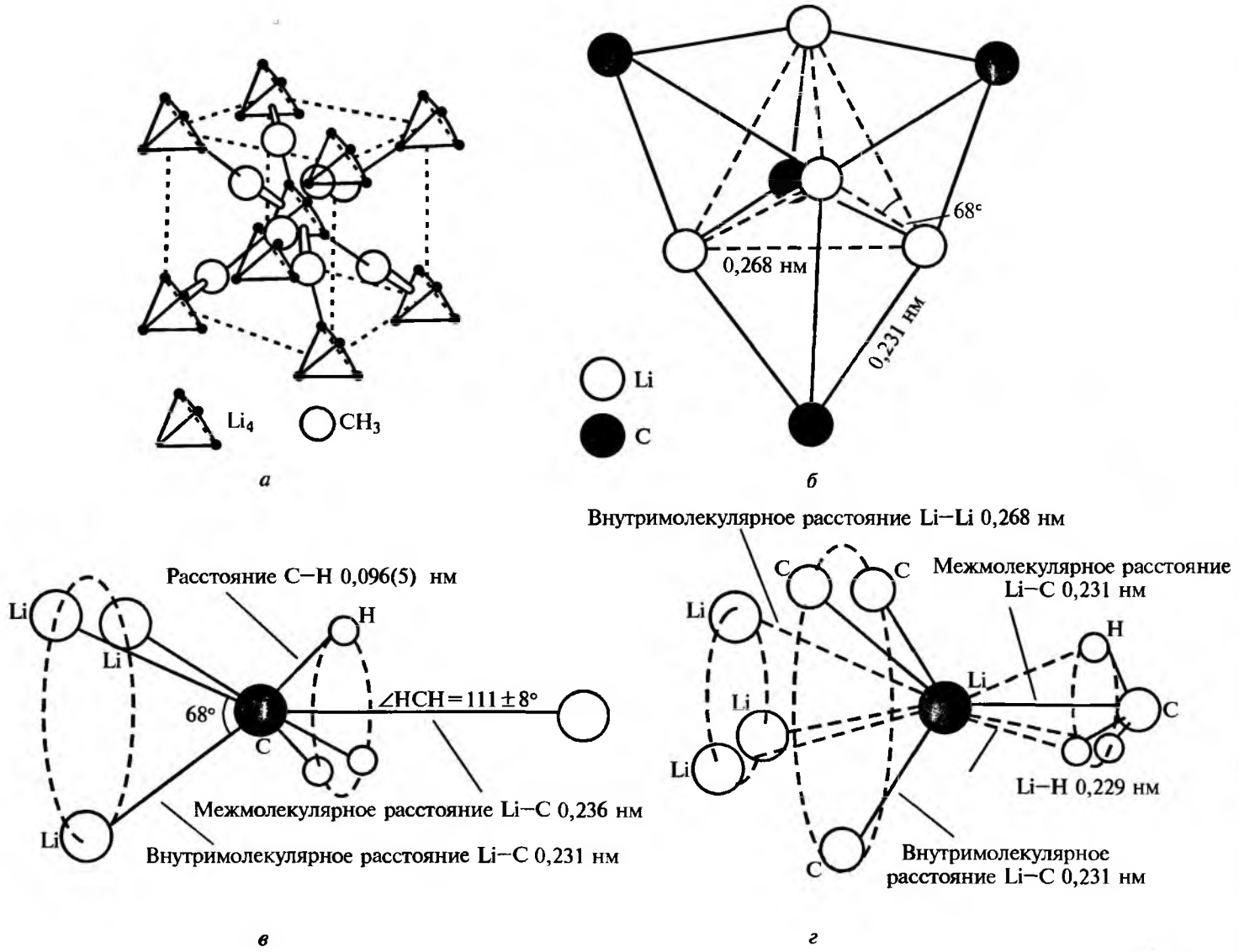


Рис. 4.17. Кристаллическая и молекулярная структура $(LiMe)_4$: *а* — элементарная ячейка метиллития; *б* — остов Li_4C_4 тетрамера, вид приблизительно перпендикулярно одной из осей третьего порядка; *в* — 7-координационное окружение атома углерода; *г* — координационное окружение атома лития (4 + 3 + 3). (Данные из [93], добавлены связи Li–H.)

Например, кристаллический *трет*-бутиллитий является тетрамером, причем структурные единицы $(LiBu^t)_4$ сохраняются в растворе. Напротив, этиллитий, который тетрамерен в твердом состоянии, в растворах в углеводородах присутствует в виде гексамера $(LiEt)_6$. Он, вероятно, содержит октаэдр Li_6, связанный тройными мостиками $-CH_2CH_3$, которые располагаются над шестью гранями из восьми. С ростом атомного номера щелочного металла наблюдается постепенный переход от таких олигомеров к структурам, более типичным для полярных ионных соединений. Так, хотя NaMe тетрамерен, как и LiMe, NaEt обладает слоистой структурой, в которой группы CH_2 имеют тригонально-пирамидальное окружение соседними атомами натрия, а KMe кристаллизуется в структуре типа NiAs (т. 2, с. 35), где каждая метильная группа имеет тригонально-призматическое окружение из атомов калия. Вопрос, до какой степени это соединение можно считать ионным (K^+Me^-), до сих пор остается дискуссионным, однако следует отметить, что ион CH_3^- изоэлектронен молекуле NH_3.

Металлоорганические соединения щелочных металлов (особенно LiMe и $LiBu^t$) являются ценными реактивами; в течение последних 20 лет их все шире используют в промышленном и лабораторном органическом синтезе [86, 94, 95]. Ежегодное производство одного только $LiBu^t$ выросло от нескольких килограммов до 1000 т. Он применяется как катализатор процессов полимеризации, алкилирующий агент и реагент для получения

металлоорганических производных. Многие синтезы подобны реакциям с участием реактивов Гриньяра, однако нередко имеют преимущества, связанные со скоростью реакции, отсутствием усложняющих процесс побочных реакций или удобством работы. Предполагается, что реакции протекают с образованием карбанионов, хотя известны и некоторые свободнорадикальные процессы.

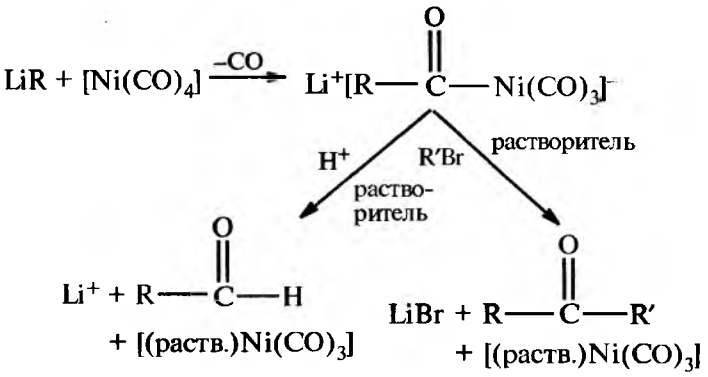
Галогены регенерируют исходный галогеналкан (или арен), а доноры протонов дают соответствующий углеводород:

$$LiR + X_2 \longrightarrow LiX + RX$$

$$LiR + H^+ \longrightarrow Li^+ + RH$$

$$LiR + R'I \longrightarrow LiI + RR'$$

Связи C–C могут образовываться в реакциях с алкилиодидами или, что более удобно, с карбонилами металлов. В последнем случае продуктами являются альдегиды или кетоны. Например, $Ni(CO)_4$ реагирует с LiR с образованием неустойчивого ацилкарбонильного комплекса никеля, который может быть атакован электрофилами, такими как H^+ или R'Br; в результате индуцированного растворителем восстановительного элиминирования получаются альдегиды или кетоны:



где раств. — растворитель

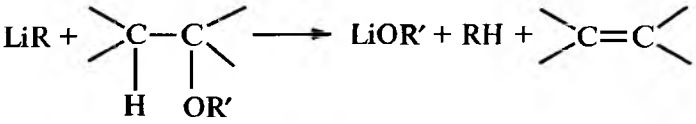
Таким же образом реагирует и $[Fe(CO)_5]$. Альдегиды и кетоны можно также получить из N,N-дизамещенных амидов, а симметричные кетоны — по реакции с CO:

$$LiR + HCONMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + RCHO$$

$$LiR + R'CONMe_2 \longrightarrow LiNMe_2 + R'COR$$

$$2LiR + 3CO \longrightarrow 2LiCO + R_2CO$$

Термическое разложение LiR приводит к удалению β-водородного атома с образованием олефина и LiH; этот процесс имеет промышленное значение для получения алкенов с двойной связью на конце длинной цепи. Алкены можно также синтезировать из эфиров; в этом случае металлоорганический реагент действует как очень сильное основание (акцептор протона):



Арилпроизводные лития реагируют в неполярных растворителях как типичные карбанионы, давая карбоновые кислоты при взаимодействии с CO_2 и третичные спирты — с ароматическими кетонами:

$$LiAr + CO_2 \longrightarrow ArCO_2Li \xrightarrow{H_2O} LiOH + ArCO_2H$$

$$LiAr + Ar'_2CO \longrightarrow [Ar'_2C(Ar)OLi] \xrightarrow{H_2O} LiOH + Ar'_2C(Ar)OH$$

Литийорганические соединения служат также удобными реагентами в синтезе других металлоорганических соединений путем обмена металл–галоген:

$$3LiR + BCl_3 \longrightarrow 3LiCl + BR_3$$

$$(4 - x)LiR + SnCl_4 \longrightarrow (4 - x)LiCl + SnCl_xR_{4-x}\ (1 \le x \le 4)$$

$$3LiAr + P(OEt)_3 \longrightarrow 3LiOEt + PAr_3$$

Подобные реакции используются для получения органических производных As, Sb, Bi; Si, Ge и многих других элементов.

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education, Easton, 6th edn., 1956, 910 pp.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1995, Vol. 15, pp. 434–463.
3 J.E. Lloyd in R. Thomson (ed.) *Speciality Inorganic Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London, 1981, pp. 98–122.
4 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, 1989, pp. 215–218.
5 L.F. Haber, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century*, Oxford University Press, Oxford, 1958, 292 pp. T.K. Derry, T. I. Williams, *A Short History of Chemical Technology*, Oxford University Press, Oxford, 1960, 782 pp.
6 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., 1983, Vol. 21, pp. 205–223.
7 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, New York, 1989, 149 ff., 218 ff.

8 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1996, Vol. 19, pp. 1047–1092.
9 P. Crowson, *Minerals Handbook* 1988-89, Stockton Press, New York, 1988, pp. 216–221.
10 См. [7], с. 228–231.
11 C.C. Addison, *The Chemistry of Liquid Alkali Metals*, Wiley, Chichester, 1984, 330 pp.
12 R.J. Moolenaar, Journal of Metals, **16**, 21–24 (1964).
13 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т., пер. с англ. — М.: Мир; т. 1, 2 — 1987, т. 3 — 1988.
14 W.L. Jolly, C.J. Hallada, Liquid ammonia, Chap. 1 in T.C. Waddington (ed.), *Non-aqueous Solvent Systems*, pp. 1–45, Academic Press, London, 1965. J.C. Thompson, The physical properties of metal solutions in non-aqueous solvents, Chap. 6 in J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Non-aqueous Solvents*, Vol. 2, pp. 265–317, Academic Press, New York, 1967. J. Jander (ed.), *Chemistry in Anhydrous Liquid Ammonia*, Wiley, Interscience, New York 1966, 561 pp.
15 A.J. Birch, *Qt. Rev.*, **4**, 69–93 (1950); A.J. Birch, H. Smith, *Qt. Rev.*, **12**, 17–33 (1958).
16 J. Chatt, H.R. Watson, Complexes of zerovalent transition metals with the ditertiary phosphine, $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, *J. Chem. Soc.*, 2545–2549 (1962).
17 W.A. Hark, O.F. Beumel, Lithium and its compounds, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 7, Pergamon Press, Oxford, 1973. T.P. Whaley, Sodium, potassium, rubidium, caesium, francium, *ibid.*, Chap. 8.
18 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects, Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, 194 pp.
19 D.M. Adams, *Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*, Wiley, London, 1974, 336 pp.
20 F.J. Garrick, *Phil. Mag.*, **14**, 914–937 (1932). Полезно повторить некоторые из этих расчетов с использованием более современных значений констант и свойств.
21 C. S.G. Phillips, R.J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Chap. 5, «The ionic model», pp. 142–187, Oxford University Press, Oxford, 1965.
22 H. Witte, E. Wölfel, *Z. Phys. Chem.*, **3**, 296–329 (1955). J. Krug, H. Witte, E. Wölfel, *ibid.*, **4**, 36–64 (1955). H. Witte, E. Wölfel, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 51–55 (1958).
23 O. Johnson, *Inorg. Chem.*, **12**, 780–785 (1973).
24 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp.
25 P.B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, pp. 300–301, Methuen, London, 1967. P.W. Atkins, M.C.R. Symons, *The Structure of Inorganic Radicals*, pp. 51–73, Elsevier, Amsterdam, 1967.
26 G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3rd edn., Oxford University Press, Oxford, 1975, 636 pp.
27 K. Moock, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, pp. 1676–1678 (1989).
28 S. Sitta, K. Hippler, P. Vogt, H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 197–200 (1991).
29 P. A.A. Klusener, L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, P.v.R. Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 465 (1986).
30 M. Jansen, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 163–173 (1991).
31 W. Schnick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **532**, 37–46 (1986).
32 A. Simon, *Naturwiss.* **58**, 622–623 (1971); *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395**, 301 (1973); *Struct. Bonding*, **36**, 81–127 (1979); *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 159–183 (1988).
33 H. Jacobs, U. Metzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 97–106 (1991). D. Mootz, H. Rutter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 123–130 (1992).
34 M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Streib, *Polyhedron*, **10**, 337–343 (1991).
35 M. Braun, D. Waldmüller, B. Mayer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 895–896 (1989).
36 P. A. van der Schaaf, M.P. Hogerheide, D.M. Grove, A.L. Spek, G. van Koten, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1703–1705 (1992).
37 См. [4], с. 149–163; 219–225. См. также *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 1, 1991, Chlorine, sodium hydroxide, pp. 938–1025. Sodium Carbonate, pp. 1025–1039.
38 P.N. Kapoor, R.C. Mehrotra, *Coord. Chem. Rev.*, **14**, 1–27 (1974).
39 D. Midgley, *Chem. Soc. Revs.*, **4**, 549–568 (1975).
40 N.S. Poonia, A.V. Bajaj, *Chem. Revs.*, **79**, 389–445 (1979).
41 W. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 353–451 (1985).
42 C. Schade, P. v. R. Schleyer, *Adv Organomet. Chem.*, **27**, 169–278 (1987).
43 J.L. Atwood, T. Fjeldberg, M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, R. Shakir, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1163–1165 (1984).
44 C. Eaborn, P.B. Hitchock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 827–828 (1983).
45 U.V. Alpen, *J. Solid State Chem.*, **29**, 379–392 (1979) (и ссылки там же).
46 G. Beck, P.B. Hitchock, M.F. Lappert, I.A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1313–1314 (1989).
47 T. Fjeldberg, P.B. Hitchock, M.F. Lappert, A.J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 822–824 (1984).
48 D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 226–227 (1984).
49 H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **205**, 291–299 (1981).
50 M.H. Chisholm, S.R. Drake, A.A. Naiini, W.E. Strieb, *Polyhedron*, **10**, 805–810 (1991).
51 W. Weppner, W. Welzel, R. Kniep, A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* , **25**, 1087–1089 (1986).
52 W.C. Patalinghug, C.R. Whitaker, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **43**, 635–637 (1990).
53 A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli M. Ciampolini, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, S. Chimichi, P. Dapporto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 174–175 (1990).
54 A. Bencini, A. Bianchi, M. Ciampolini, E. Garcia-Espana, P. Dapporto, M. Micheloni, P. Paoli, J.A. Ramirez, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 701–703 (1989).
55 W. Neugebauer, G. A.P. Geiger, A.J. Kos, J.J. Stezowski, P.v.R. Schleyer, *Chem. Ber.*, **118**, 1504–1516 (1985).
56 E.C. Constable, M.J. Doyle, J. Healy, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1262–1264 (1988).
57 E.C. Constable, L.-Y. Chung, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1719–1720 (1986).
58 S.K. Arora, R.B. Bates, W.A. Beavers, R.S. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6271–6272 (1975).
59 M.F. Lappert. A. Singh, L.M. Engelhart, A.H. White, *J. Organomet Chem.*, **262**, 271–278 (1984).
60 J.J. Stezovski, H. Oier, D. Wilhelm, T. Clark, P.v.R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1263–1264 (1985).

61 J.J. Brooks, W. Rhine, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7346–7351 (1972).

62 K. Jonas, D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 74–81 (1976).

63 D. Bladauski, H. Dietrich, H.-Y. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 474–475 (1977).

64 C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, 7017–7036 (1967). См. также C.J. Pedersen, H.K. Frensdorf, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **11**, 16–25 (1972).

65 C.J. Pedersen, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1021–1027 (1988).

66 J.-M. Lehn, *Struct. Bonding*, **16**, 1–69 (1973).

67 M.R. Truter, *Struct. Bonding*, **16**, 71–111 (1973).

68 W. Simon, W.E. Morf, P.Ch. Meier, *Struct. Bonding*, **16**, 113–160 (1973).

69 D.J. Cram, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1009–1020 (1988). См. также F. Vögtle (ed.) *Host Guest Complex Chemistry, I, II, III*, Springer-Verlag, *Topics in Current Chemistry*, **98**, 1–197 (1981); **101**, 1–203 (1982); **121**, 1–224 (1984).

70 R.M. Izatt, D.J. Eatough, J.J. Christensen, *Struct. Bonding*, **16**, 161–189 (1973).

71 M.-J: Lehn, Nobel Lecture, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 89–112 (1988).

72 W.P. Weber, G.W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Vol. 4 of *Reactivity and Structure*, Springer-Verlag, 1977, 250 pp. C.M. Starks, C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York, 1978, 365 pp. F. Montanari, D. Landini, F. Rolla, *Topics in Current Chemistry*, **101**, 149–201 (1982). E.V. Dehmlow, S.S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis* (2nd edn.), VCH Publishers, London 1983, 386 pp. T.G. Southern, *Polyhedron*, **8**, 407–413 (1989).

73 N. Korber, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1654–1655 (1990).

74 J.L. Dye, J.M. Cerase, M.T. Lok, B.L. Barnett, F.J. Tehan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 608–609, 7203–7208 (1974). J.L. Dye, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 587–598 (1979).

75 J.L. Dye, *Prog. Inorg. Chem.*, **32**, 327–441 (1984); J.L. Dye, R.-H. Huang, *Chem. in Britain*, March, 239–244 (1990).

76 F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 814–815 (1974).

77 J. Fischer, L. Richard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3050–3052 (1976).

78 R.E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 167–209 (1991).

79 K. Gregory, P.v.R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.*, **37**, 47–142 (1991).

80 D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 295–297 (1986).

81 D.R. Armstrong, R.E. Mulvey, G.T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 617–628 (1988).

82 M.F. Lappert, M.J. Slade, A. Singh, J.L. Atwood, R.D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 302–303 (1983).

83 D.R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R.E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869–870 (1986). D.R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S.M. Hodgson, R.E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D.S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4719–4727 (1989).

84 G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd Edn., Chap. 1, The alkali metals, pp. 1–70, Methuen, London, 1967.

85 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982. Vol. 1, Chap. 2. J.L. Wardell, Alkali Metals, pp. 43–120.

86 B.J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, 1988, 189 pp.

87 R. West, P.A. Carney, I.C. Mineo, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3788–3789 (1965).

88 A. Streitwieser, J.E. Williams, S. Alexandratos, J.M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4778–4784 (1976). A. Streitwieser, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 353–357 (1984).

89 E.D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2848–2856 (1979). P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 355–362 (1983); **56**, 151–162 (1984).

90 G.D. Graham, D.S. Marynick, W.N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4572–4578 (1980).

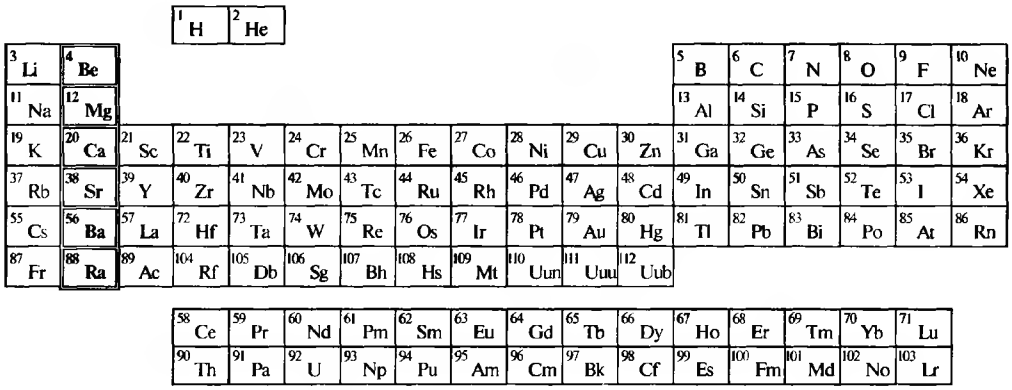
91 D. Barr, R. Snaith, R.E. Mulvey, P.G. Perkins, *Polyhedron*, **7**, 2119–2128 (1988).

92 D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1624–1654 (1988).

93 K. Wade, *Electron deficient Compounds*, Nelson, London, 1971, 203 pp.

94 B.J. Wakefield, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1976, 337 pp.

95 K. Smith, Lithiation and organic synthesis, *Chem. in Br.*, **18(1)**, 29–32 (1982).



5 Бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий

5.1. Введение

Элементы 2-й группы, включая щелочноземельные металлы, демонстрируют такие же закономерности в изменении свойств, как и щелочные металлы[1]. Описание этих элементов не требует дополнительных новых концепций, в то же время основные понятия и принципиальные обобщения, введенные в предыдущей главе, станут яснее, нагляднее и получат новые подтверждения. Действительно, между этими двумя группами элементов много общего, что и будет показано в данной главе.

Открытие бериллия в 1798 г. произошло в результате следующих событий [1]. Минералог Р. Гаюи отметил замечательное сходство внешнего вида кристаллов, твердости и плотности берилла из Лиможа и изумруда из Перу и предложил Н. Воклену проанализировать их, чтобы узнать, не идентичны ли они химически[2]. В результате Воклен показал, что оба минерала содержат не только оксиды алюминия и кремния, что было известно и раньше, но также и новую «землю», которая очень напоминала оксид алюминия, но не давала квасцов и не растворялась в избытке KOH (возможно, потому, что была предварительно прокалена) и имела сладкий, а не вяжущий, вкус. В настоящее время известно, что соединения бериллия очень ядовиты, особенно в виде пыли и дыма [2]. Ядовитые свойства, по-видимому, связаны со способностью Be(II) замещать Mg(II) в магнийсодержащих ферментах благодаря более сильной способности к координации.

Было обнаружено, что и берилл, и изумруд имеют состав $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Они различаются лишь тем, что изумруд содержит еще около 2% хрома, придающего ему зеленый цвет. Эквивалентная масса бериллия равна ~4,7 г · моль$^{-1}$, однако сходство (диагональное сходство) между бериллием и алюминием привело к существенному заблуждению относительно валентности и атомной массы бериллия (2 · 4,7 или 3 · 4,7). Эта проблема так и не была решена до тех пор, пока через 70 лет Менделеев не установил, что для трехвалентного элемента с атомной массой 14 в его периодической таблице нет места рядом с азотом, в то время как двухвалентный элемент с атомной массой 9 удачно размещается между литием и бором. Металлический бериллий был впервые получен Ф. Вёлером в 1828 г. (в этом же году он осуществил знаменитый синтез мочевины из NH_4CNO). Он предложил его название по имени минерала (латинское *beryllus* от греческого βηρυλλος). Независимо от Вёлера в том же году металлический бериллий был выделен А. Бюсси тем же методом — восстановлением $BeCl_2$ металлическим калием. Электролитическое получение было впервые осуществлено П. Лебо в 1898 г., а первый промышленный процесс (электролиз расплавленной смеси BeF_2 и BaF_2) был разработан А. Стоком и Х. Гольдшмидтом в 1932 г. Можно отметить параллель с развитием технологии лития (с. 74–76).

Соединения магния и кальция, так же как соединения их соседей из 1-й группы натрия и калия, известны с глубокой древности, хотя об их

---

[1] Авторы употребляют термин «щелочноземельные металлы» по отношению ко всем элементам 2-й группы, однако обычно бериллий и магний в их число не включают. — *Прим. перев.*

[2] Подобные наблюдения были сделаны (с менее значимыми последствиями) за 2000 лет до этого Плинием Старшим, когда он написал: «Берилл, если подумать, имеет ту же природу, что и смарагд (изумруд), или по крайней мере очень похожую». (*Естественная история*, книга 37).

природе ничего не знали до XVII в. Магнезитом (от греческого Μαγνησία λιθος) называли мягкий белый мылкий минерал (он же мыльный камень или тальк), который находили в районе Магнезии в Фессалии, а название кальций происходит от латинского *calx*, *calcis* — известь. Римляне использовали строительный раствор из песка и извести (полученной при нагревании известняка $CaCO_3$), потому что он был более устойчив во влажном климате Италии, чем египетские строительные растворы, основанные на частично обезвоженном гипсе $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Последние использовались, в частности, при строительстве Великой пирамиды в Гизе, и вся штукатурка в гробнице Тутанхамона на основе гипса. Названия самих элементов были придуманы Г. Дэви в 1808 г., когда он выделил магний и кальций (а также стронций и барий) электролитическим методом вслед за Й. Берцелиусом и М. Понтином. Влажную «землю» (оксид) смешивали с одной третью (по массе) HgO на платиновой пластине, которая служила анодом. Катодом была платиновая проволока, погруженная в жидкую ртуть. В результате электролиза получалась амальгама нужного металла, который можно было выделить, удалив ртуть.

В 1790 г. А. Крофорд установил, что минерал, найденный в 1787 г. в свинцовом руднике около Стронциана (Шотландия), является соединением нового элемента. Этот факт был подтвержден на следующий год Т. Хоупом. Он четко идентифицировал соединения бария, стронция и кальция, используя помимо других методов характерную окраску пламени: желто-зеленая для бария, ярко-красная для стронция и оранжево-красная для кальция. Барийсодержащие минералы были известны с XVII в., однако сложный процесс установления родства между ними был завершен в независимых работах К. Шееле и Ю. Гана лишь между 1774 и 1779 гг. Было обнаружено, что тяжелый шпат — это $BaSO_4$ (барит, от греческого βαρύς — тяжелый), а новая «земля» Шееле — оксид бария BaO, из которого в 1808 г. Дэви выделил барий.

Радий, последний элемент группы, был получен в следовых количествах в виде хлорида П. и М. Кюри в 1898 г. в результате исторического процесса переработки тонн урановой смолки. Он был назван М. Кюри в честь его радиоактивности; термин «радиоактивность» был введен ею же (латинское *radius* — луч). Сам элемент был выделен электролитически через амальгаму М. Кюри и А. Дебьерном в 1910 г. Его соединения можно обнаружить по карминово-красному цвету пламени.

5.2. Элементы

5.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Бериллий, как и соседние с ним литий и бор, относительно мало распространен в земной коре. Его содержание составляет около $2 \cdot 10^{-4}$%, что близко к содержанию олова ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$%), европия ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$%) и мышьяка ($1{,}8 \cdot 10^{-4}$%). Однако элемент легко доступен, так как входит в состав поверхностных залежей берилла в пегматитовых породах (которые последними закристаллизовались в гранитных куполах). Имеются сообщения о кристаллах с длиной ребра до 1 м и массой до 60 т. Мировые запасы промышленных месторождений содержат около 4 млн т бериллия. В 1985–86 гг. было добыто (в пересчете на бериллий) в США — 223 т, в СССР — 76 т и в Бразилии — 37 т руды, что в сумме составляет 98% мирового производства. Напротив, источники магния практически безграничны. Его содержание в морской воде составляет 0,13%, причем электролитическое выделение на нынешнем уровне в течение миллиона лет снизит эту величину лишь до 0,12%.

Магний, как и его более тяжелые аналоги кальций, стронций и барий, существует в кристаллических горных породах в основном в виде нерастворимых карбонатов или сульфатов, а также (в менее доступной форме) в виде силикатов. Оценка его общего содержания существенно зависит от используемой геохимической модели, в частности от весовых отношений вулканических и осадочных горных пород. Получаемые значения лежат в интервале от 2 до 13,3% [3]. Наиболее приемлема, по-видимому, величина 2,76%, которая ставит магний на шестое место по распространенности — после кальция (4,66%), но перед натрием (2,27%) и калием (1,84%). Большие области суши, такие как Доломитовы Альпы в Италии, состоят преимущественно из известнякового минерала доломита $[MgCa(CO_3)_2]$. Встречаются и значительные отложения магнезита ($MgCO_3$), эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и других эвапоритов типа карналлита ($K_2MgCl_4 \cdot 6H_2O$) и лангбейнита $[K_2Mg_2(SO_4)_3]$. Силикаты представлены обычным базальтовым минералом оливином $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$, мыльным камнем (тальком) $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, асбестом (хризотилом) $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ и слюдой. Шпинель ($MgAl_2O_4$) является метаморфным минералом и драгоценным камнем. Следует также помнить, что зеленые листья растений, хотя и не

являются промышленным источником магния, содержат хлорофиллы, которые представляют собой магнийсодержащие порфириновые комплексы, участвующие в фотосинтезе.

Кальций, как сказано выше, — пятый по распространенности элемент земной коры и третий по распространенности металл (после алюминия и железа). Во многих местах на поверхности Земли имеются значительные осадочные отложения $CaCO_3$, которые представляют собой окаменелые останки древних морских организмов. Залежи содержат минералы двух основных типов: ромбоэдрический кальцит, который встречается чаще всего, и ромбический арагонит, который иногда образуется в морях умеренного пояса. К минералам первого типа относятся сам кальцит, доломит, мрамор, мел и исландский шпат. Громадные пласты $CaCO_3$ в виде арагонита образуют Багамские о-ва, о-ва Флорида-Кис и бассейн Красного моря. Кораллы, морские раковины и жемчуг также в основном состоят из $CaCO_3$. Другие важные минералы — гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), ангидрит ($CaSO_4$), флюорит (CaF_2) и апатит [$Ca_5(PO_4)_3F$].

Стронций (0,0384%) и барий (0,039%) занимают соответственно пятнадцатое и четырнадцатое места по распространенности и находятся между серой (0,034%) и фтором (0,0544%). Наиболее важный минерал стронция — целестин ($SrSO_4$); добывают также стронцианит ($SrCO_3$). Крупнейшие производители — Мексика, Испания, Турция и Великобритания. Мировая добыча этих двух минералов в 1985 г. составила 10^5 т. Главные области применения соединений стронция, особенно $SrCO_3$, — производство специальных стекол для цветных телевизоров и компьютерных мониторов (53%), пиротехнических устройств (14%) и магнитных материалов (11%). Карбонат и сульфат стронция являются критическим сырьем для США, полностью зависящих от импортеров. Сульфат (барит) — наиболее важный минерал бария. Его добывают в промышленных масштабах более чем в 40 странах по всему миру. Производство в 1985 г. составило 6,0 млн т, из которых 44% добыто в США. Главное применение (92%) $BaSO_4$ находит в виде тяжелой густой суспензии при бурении скважин. На долю реактивов бария приходится лишь 7%.

Радий встречается только вместе с ураном (см. гл. 31). Соотношение $^{226}Ra : U$ составляет около 1 мг на 3 кг, что дает общее содержание радия $\sim 10^{-10}$%. Урановые руды содержат около нескольких десятых долей процента урана, так что для получения 1 мг радия надо переработать около 10 т руды. Общее содержание радия по всему миру составляет несколько килограммов. В терапии опухолей он постепенно был вытеснен другими изотопами, и годовое производство соединений чистого радия, вероятно, составляет сейчас лишь около 100 г. Главные поставщики — Бельгия, Канада, Великобритания, а также бывшие Чехословакия и Советский Союз. Период полураспада ^{226}Ra (α-излучатель) 1600 лет, причем три из каждых 10^{11} распадов сопровождаются выделением ^{14}C ($^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{212}_{82}Pb + {}^{14}_{6}C$). Эта чрезвычайно редкая форма радиоактивности была открыта в 1984 г. для редкого природного изотопа радия ^{223}Ra, который в 1 из 10^9 случаев распадается с образованием не α-частицы, а ^{14}C [4].

5.2.2. Производство и применение металлов [5]

Бериллий выделяют из берилла нагреванием минерала с Na_2SiF_6 при 700–750 °C, выщелачиванием растворимого фторида водой и последующим осаждением $Be(OH)_2$ при pH ~12. Металл обычно получают из BeF_2 (с. 118) действием магния при температуре около 1300 °C или электролизом расплавленных смесей $BeCl_2$ и хлоридов щелочных металлов. Бериллий относится к самым легким известным металлам и имеет среди них одну из самых высоких температур плавления. Его модуль упругости на треть выше, чем у стали. Важнейшее применение бериллий находит в высокопрочных сплавах меди и никеля (см. дополнение 5.1).

Магний производится в больших количествах (400 тыс. т в 1985 г.) электролизом или восстановлением кремнием (силикотермия). Главные производители — США (43%), бывший Советский Союз (26%) и Норвегия (17%). Для электролитического процесса используется или расплавленный безводный $MgCl_2$ при 750 °C, или частично гидратированный $MgCl_2$ из морской воды при несколько более низкой температуре. В силикотермическом процессе используется прокаленный доломит и ферросилиций при пониженном давлении и температуре 1150 °C:

$$2(MgO \cdot CaO) + FeSi \longrightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4 + Fe$$

Магний — самый легкий конструкционный материал, используемый в промышленных масштабах, его плотность составляет менее двух третей от плотности алюминия (см. дополнение 5.2).

Щелочноземельные металлы кальций, стронций и барий производятся в значительно меньших ко-

Дополнение 5.1. Применение металлического бериллия и его сплавов

Способность бериллия увеличивать твердость меди была открыта М. Корсоном в 1926 г. В настоящее время известно, что ~2% бериллия в шесть раз увеличивают прочность меди. Кроме того, сплавы (которые также обычно содержат 0,25% кобальта) имеют высокую электропроводность, высокую прочность, необыкновенное сопротивление износу и не склонны к неупругому поведению (гистерезис, демпфирование и т.д.). Они немагнитны, устойчивы к коррозии и находят многочисленные области применения в важнейших движущихся частях двигателей самолетов, как основные компоненты в точных инструментах, управляющих реле и электронике. Они не искрят и потому широко применяются для изготовления ручного инструмента в нефтяной промышленности. Никелевый сплав, содержащий 2% бериллия, используется также для высокотемпературных пружин, зажимов, воздуходувных мехов и электрических контактов. Другое важное применение бериллия связано с ядерными реакторами, так как он является одним из наиболее эффективных замедлителей и отражателей нейтронов. Небольшое по объему, но важное применение бериллий находит в качестве материала для окошек в рентгеновских трубках. Он пропускает рентгеновские лучи в 17 раз лучше, чем алюминий, и в 8 раз лучше, чем линдемановское стекло. Смесь соединений радия и бериллия долгое время использовалась как удобный лабораторный источник нейтронов и в свое время привела к открытию нейтрона Дж. Чедвиком в 1932 г.: $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$.

личествах, чем магний. Кальций получают электролизом расплавленного $CaCl_2$ (побочный продукт в процессе Сольве (с. 77) или продукт реакции между HCl и $CaCO_3$). Он менее реакционноспособен, чем стронций и барий, так как на воздухе покрывается защитной оксидно-нитридной пленкой, что позволяет обрабатывать его на токарном станке или с помощью других стандартных методов обработки металлов. Кальций используется главным образом как легирующий агент (повышает прочность алюминиевых подшипников), для контроля за содержанием углерода в чугуне и для удаления висмута из свинца. Химически он используется для очистки стали (удаляет O, S и P), как геттер (газопоглотитель) для кислорода и азота, для удаления N_2 из аргона и как восстановитель при производстве других металлов, таких как хром, цирконий, торий и уран. Кальций также непосредственно реагирует с H_2 с образованием CaH_2, который служит удобным источником H_2. Мировое производство металла — около 2500 т в год, из которых более 50% приходится на долю США.

Металлические стронций и барий лучше всего получать высокотемпературным восстановлением их оксидов алюминием в откачанной реторте или электролизом небольших порций расплавленных хлоридов. Они имеют ограниченное применение в качестве геттеров. Сплавы Ni–Ba благодаря высокой эмиссионной способности используются в виде проволоки в свечах зажигания. Годовое мировое производство металлического бария составляет около 20–30 т.

5.2.3. Атомные и физические свойства

В табл. 5.1. приведены некоторые атомные свойства элементов 2-й группы. Сравнение с данными

Дополнение 5.2. Металлический магний и его сплавы

Принципиальное преимущество магния как конструкционного металла — малая плотность (1,7 г·см$^{-3}$, ср. с 2,70 г·см$^{-3}$ для алюминия и 7,80 г·см$^{-3}$ для стали). При той же прочности лучшие сплавы магния весят вчетверо меньше стали, а лучшие сплавы алюминия — втрое меньше стали. Кроме того, магний прекрасно обрабатывается и может быть отлит и подвергнут обработке любыми стандартными металлургическими методами (прокатка, штамповка, волочение, ковка, сварка, пайка или клепка). Поэтому его применяют главным образом в качестве легкого конструкционного металла (не только в авиации, но и для багажного, фотографического и оптического оборудования и т.д.). Его также используют для катодной защиты других металлов от коррозии, как поглотитель кислорода и восстановитель при производстве бериллия, титана, циркония, гафния и урана. Мировое производство приближается к 400 тыс. т в год.

Магниевые сплавы обычно содержат более 90% магния, а также 2–9% алюминия, 1–3% цинка и 0,2–1% марганца. Устойчивость к высокой температуре (до 450 °C) заметно улучшается при сплавлении с редкоземельными металлами (например, Pr/Nd) или торием. Эти сплавы можно использовать для корпусов автомобильных двигателей, а также фюзеляжей и шасси самолетов. Другие области применения — легкие ступени, мостки в доках, грузовые платформы, гравитационные транспортеры и экскаваторы.

До 5% магния добавляют в промышленный алюминий для улучшения его механических свойств, свариваемости и устойчивости к коррозии.

Более подробную информацию можно найти в [*Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 1995, Vol. 15, pp. 622–674].

Таблица 5.1. Атомные свойства элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88
Число природных изотопов	1	3	6	4	7	4[а]
Атомная масса	9,012182(3)	24,3050(6)	40,078(4)	87,62(1)	137,327(7)	(226,0254)[б]
Электронная конфигурация	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
Энергии ионизации, кДж · моль$^{-1}$	899,4 1757,1	737,7 1450,7	589,8 1145,4	549,5 1064,2	502,9 965,2	509,3 979,0
Металлический радиус, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	—
Ионный радиус (КЧ 6), нм	(0,027)[в]	0,072	0,100	0,118	0,135	0,148
E° для $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M$(тв), В	−1,97	−2,356	−2,84	−2,89	−2,92	−2,916

[а] Все изотопы радиоактивны. Наибольший период полураспада 1600 лет у радия-226.
[б] Значение относится к наиболее долгоживущему изотопу.
[в] КЧ 4.

для элементов 1-й группы (табл. 4.1, с. 80) показывает существенное увеличение энергий ионизации. Это связано с меньшими размерами атомов и ростом заряда ядра, что особенно заметно для бериллия. В действительности «ионный радиус» бериллия — это чисто условное число, так как не известно ни одно соединение, в котором некоординированный атом бериллия имел бы заряд +2. В водных растворах потенциал восстановления бериллия намного ниже по абсолютной величине, чем у его аналогов, что вновь показывает его меньшую электроположительность. Напротив, кальций, стронций, барий и радий имеют потенциалы восстановления, почти совпадающие со значениями для тяжелых щелочных металлов. Магний занимает промежуточное положение.

Бериллий и магний — серебристо-белые металлы, в то время как кальций, стронций и барий — бледно-желтые (как редкоземельные металлы европий и иттербий), хотя их окраска менее интенсивная, чем у цезия (с. 80). Все металлы 2-й группы блестящие и сравнительно мягкие, а при сравнении их физических свойств (табл. 5.2) со свойствами металлов 1-й группы видно, что элементы 2-й группы имеют существенно более высокие температуры плавления и кипения, плотности и энтальпии плавления и испарения. Это объясняется размерами атомов (что уже упоминалось выше) и тем обстоятельством, что для связывания каждый атом использует два валентных электрона. Бериллий плавится при температуре на 1100 °C выше, чем литий, и почти в 3,5 раза тяжелее последнего; энтальпия плавления бериллия более чем в пять раз превышает аналогичную величину для лития. Бериллий напоминает алюминий по устойчивости во влажном воздухе благодаря образованию защитного оксидного слоя. Тщательно отполированные образцы неограниченно долго сохраняют свой блеск. Магний тоже устойчив к окислению, однако более тяжелые металлы быстро тускнеют. Бериллий, а также магний и высокотемпературная форма кальция (выше 450 °C) кристаллизуются с образованием гексагональной плотнейшей упаковки, что приводит к анизотропии их свойств. У стронция гранецентрированная кубическая решетка, а барий и радий имеют объемно-центрированную кубическую решетку, как щелочные металлы.

Таблица 5.2. Физические свойства металлов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Т. пл., °C	1289	650	842	769	729	700
Т. кип., °C	2472	1090	1494	1382	1805	(1700)
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	1,848	1,738	1,55	2,63	3,59	5,5
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	15	8,9	8,6	8,2	7,8	(8,5)
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	309	127,4	155	158	136	(113)
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	324	146	178	164	178	—
Удельное электрическое сопротивление (25 °C), мкОм · см	3,70	4,48	3,42	13,4	34,0	(100)

5.2.4. Химические свойства

Металлический бериллий относительно малореакционноспособен при комнатной температуре, во всяком случае в компактном виде. Он не реагирует с водой и водяным паром даже при температуре красного каления и не окисляется воздухом до 600 °C, хотя порошок бериллия горит ярким пламенем при поджигании и превращается в BeO и Be_3N_2. Галогены (X_2) реагируют выше 600 °C с образованием BeX_2, а халькогены (S, Se, Te) требуют еще более высокой температуры для получения BeS и т.д. Аммиак реагируют выше 1200 °C с образованием Be_3N_2, а углерод дает Be_2C при 1700 °C. В отличие от других металлов 2-й группы бериллий с водородом непосредственно не реагирует, и BeH_2 получают косвенным путем (с. 117). Холодная концентрированная HNO_3 пассивирует бериллий, однако металл легко растворяется в разбавленных водных растворах кислот (HCl, H_2SO_4, HNO_3) с выделением водорода[3]. Бериллий можно легко отличить от других металлов 2-й группы по реакции с водными растворами щелочей (NaOH, KOH) с выделением водорода. Он также быстро растворяется в водном растворе NH_4HF_2 (как и $Be(OH)_2$). Эта реакция имеет технологическое значение для получения безводного BeF_2 и очистки бериллия:

$$2NH_4HF_2(aq) + Be(тв) \longrightarrow (NH_4)BeF_4 + H_2(г)$$

$$(NH_4)BeF_4(тв) \xrightarrow{280\,^\circ C} BeF_2(тв) + 2NH_4F(сублим.)$$

Магний более электроположителен, чем амфотерный бериллий, и более активно реагирует с большинством неметаллов. Он воспламеняется в присутствии галогенов (особенно влажных), образуя MgX_2, и горит ослепительно-ярким пламенем на воздухе, превращаясь в MgO и Mg_3N_2. Он также непосредственно реагирует с другими элементами 15-й и 16-й групп (а также 14-й группы) при нагревании и даже образует с водородом MgH_2 при 150 °C и 200 атм. При действии водяного пара получаются MgO (или $Mg(OH)_2$) и H_2, а аммиак реагирует с магнием при повышенной температуре с образованием Mg_3N_2. Взаимодействие метанола с магнием при 200 °C приводит к $Mg(OMe)_2$, а этанол (активированный следовыми количествами иода) реагирует подобным образом уже при комнатной температуре. Алкил- и арилгалогениды взаимодействуют с магнием с образованием реактивов Гриньяра RMgX (с. 132–135).

Щелочноземельные металлы кальций, стронций, барий (и радий) реагируют с неметаллами еще более активно. Можно еще раз отметить образование нитридов M_3N_2. Продукты реакций похожи на аналогичные соединения бериллия и магния, хотя гидриды более устойчивы (с. 70), а карбиды менее устойчивы. Имеется также склонность (отмеченная ранее для щелочных металлов, с. 88) к образованию помимо оксидов MO пероксидов, устойчивость которых возрастает от Ca к Ba. Кальций, стронций и барий растворяются в жидком аммиаке с образованием темно-синих растворов, из которых при выпаривании можно получить блестящие аммиакаты медного цвета $M(NH_3)_6$. Эти аммиакаты постепенно разлагаются до соответствующих амидов, особенно в присутствии катализаторов:

$$[M(NH_3)_6](тв) \longrightarrow M(NH_2)_2(тв) + 4NH_3(г) + H_2(г)$$

По этим свойствам, как и многим другим, тяжелые щелочноземельные металлы напоминают щелочные металлы, а не магний (который во многом подобен цинку) или бериллий (который похож на алюминий).

5.3. Соединения

5.3.1. Введение

Преобладающая степень окисления (+2) для элементов 2-й группы обусловлена их электронной конфигурацией, энергиями ионизации и размерами атомов (см. табл. 5.1). Дальнейшей ионизации с образованием простых солей состава MX_3 препятствует величина требуемой энергии. Третья энергия ионизации составляет 14849 кДж · моль$^{-1}$ для бериллия, 7733 кДж · моль$^{-1}$ для магния и 4912 кДж · моль$^{-1}$ для кальция. Даже для радия она оценивается в 3281 кДж · моль$^{-1}$. Эта энергия слишком высока, чтобы ее можно было компенсировать образованием дополнительных связей, даже если они будут преимущественно ковалентными. Причины отсутствия соединений этих элементов в степени окисления +1 менее очевидны. Первые энергии ионизации для кальция, стронция, бария и радия примерно такие же, как для

[3] В реакциях металлов с разбавленной азотной кислотой обычно выделяется не водород, а продукты восстановления азота(V). — *Прим. перев.*

лития (с. 80), однако больший размер гипотетических однозарядных ионов по сравнению с ионом лития несколько снизит энергию решетки. Сделав правдоподобные допущения относительно ионных радиусов и структуры, можно оценить энтальпию образования таких соединений. По прогнозам они должны быть устойчивыми по отношению к составляющим их элементам. Причиной того, что они не существуют, является гораздо более высокое значение энтальпии образования привычных соединений MX_2, что неминуемо приведет к быстрому и полному диспропорционированию. Например, стандартная энтальпия образования гипотетического кристаллического MgCl с кристаллической решеткой типа NaCl составляет около -125 кДж · моль$^{-1}$, что существенно больше, чем для многих известных устойчивых соединений и практически совпадает с экспериментальным значением для AgCl ($\Delta H^\circ_{обр} = -127$ кДж · моль$^{-1}$). Однако соответствующее (экспериментальное) значение $\Delta H^\circ_{обр}(MgCl_2)$ равно -642 кДж · моль$^{-1}$, отсюда энтальпия реакции диспропорционирования равна -196 кДж · моль$^{-1}$:

$$Mg(кр) + Cl_2(г) = MgCl_2(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -642 \text{ кДж/(моль } MgCl_2)$$

$$2Mg(кр) + Cl_2(г) = 2MgCl(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{обр} = -250 \text{ кДж/(2 моль } MgCl)$$

$$2MgCl(кр) = Mg(кр) + MgCl_2(кр);$$

$$\Delta H^\circ_{диспр} = -392 \text{ кДж/(2 моль } MgCl)$$

Ясно, что если будет найден путь синтеза, который затруднит диспропорционирование, такие соединения возможно получить. Хотя соединения элементов 2-й группы в степени окисления +1 до сих пор не были получены, имеются некоторые доказательства образование частиц Mg^I при электролизе на магниевых электродах. Так, при электролизе NaCl на аноде выделяется H_2, а количество магния, потерянное анодом, соответствует степени окисления +1,3. Аналогично при электролизе водного раствора Na_2SO_4 количество выделившегося H_2 соответствует окислению воды ионами магния, имеющими среднюю степень окисления +1,4:

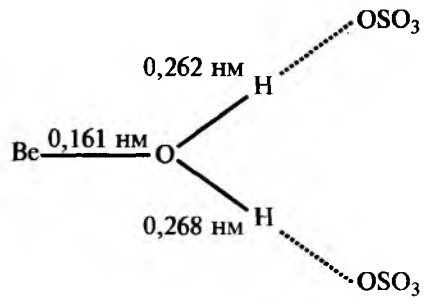
$$Mg^{1,4+}(aq) + 0{,}6H_2O \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 0{,}6OH^-(aq) + 0{,}3H_2(г)$$

На основании анализа модели ионной связи (с. 84–86) можно ожидать, что соединения элементов 2-й группы должны еще сильнее отклоняться от соответствия простой модели, чем соединения щелочных металлов. Заряд M^{2+} выше, а радиус соответствующего иона меньше, что вызывает большее искажение окружающих анионов. Это отражается в уменьшении термической устойчивости солей оксокислот, таких как нитраты, карбонаты и сульфаты. Например, температура, при которой достигается давление CO_2, равное 1 атм, составляет 250 °C для $BeCO_3$, 540 °C для $MgCO_3$, 900 °C для $CaCO_3$, 1289 °C для $SrCO_3$, 1360 °C для $BaCO_3$. Наибольшую склонность к образованию ковалентных связей проявляет бериллий. Этот элемент не образует соединений с преимущественно ионными связями. По тем же причинам бериллий (и в меньшей степени магний) образуют многочисленные устойчивые координационные соединения. Для них известны также металлоорганические соединения, в которых часто образуются многоцентровые связи, подобные найденным в аналогичных соединениях лития и бора.

Многие соединения элементов 2-й группы менее растворимы в воде, чем соединения их соседей из 1-й группы. Это особенно заметно для фторидов, карбонатов и сульфатов тяжелых элементов и связано с более высокими энергиями решетки. Различия в растворимости оказывают глубокое воздействие на минерализацию этих элементов (как отмечено на с. 111). Высокая растворимость BeF_2 (примерно в 20 000 раз выше, чем у CaF_2) предположительно связана с очень высокой энтальпией сольватации иона бериллия с образованием $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

Вследствие малого размера атома бериллий почти всегда имеет координационное число 4. Это важно для аналитической химии, поскольку приводит к тому, что лиганд edta, образующий прочные комплексы с магнием, кальцием (и алюминием), не хелатирует бериллий в заметной степени. Оксид бериллия BeO имеет структуру вюрцита (ZnS, т. 2, с. 531), в то время как другие халькогениды бериллия кристаллизуются в структурном типе сфалерита. Фторид BeF_2 имеет структуру кристобалита (SiO_2, с. 323) и очень низкую электропроводность в расплавленном состоянии. Соединения Be_2C и Be_2B имеют протяженные решетки типа антифлюорита; КЧ бериллия равно 4, а КЧ углерода или бора — 8. Ортосиликат Be_2SiO_4 имеет структуру фенакита (с. 327), в которой атомы бериллия и кремния имеют тетраэдрическую координацию; такое же строение у Li_2BeF_4. Соединение $[Be(H_2O)_4]SO_4$ содержит тетраэдрические ак-

вакатионы, связанные водородными связями с окружающими сульфатными группами таким образом, что длина связи Be–O составляет 0,161 нм, а расстояния в O–H···O равны 0,262 и 0,268 нм.



Дополнительные примеры тетраэдрической координации бериллия приведены в следующих разделах. Другие конфигурации, включая линейную (КЧ 2) координацию (например, $BeBu^t_2$) или тригональную координацию [например, циклический $(MeBeNMe_2)_2$], встречаются реже. В большинстве соединений, которые могли бы иметь такую координацию ($BeMe_2$, $CsBeF_3$ и т.д.), КЧ бериллия повышается до 4 за счет полимеризации. Однако K_2BeO_2 [6], Y_2BeO_4 [7] и еще одна или две более сложные структуры [8] действительно содержат тригональные плоские фрагменты $\{BeO_3\}$ с длиной связи Be–O ~0,155 нм, т.е. примерно на 0,011 нм короче, чем в тетраэдрическом фрагменте $\{BeO_4\}$. Подобным образом для K_4BeE_2 (E = P, As, Sb) характерно присутствие линейных анионов $[E–Be–E]^{4-}$, которые изоэлектронны молекуле $BeCl_2$ (с. 119) [9]. (См. также с. 124.) Координациооное число 6 найдено в $K_3Zr_6Cl_{15}Be$ и $Be_3Zr_6Cl_{18}Be$, в которых атом бериллия заключен в октаэдрический кластер Zr_6 и дает на связь с ним два электрона [10]. Тригонально-пирамидальная координация (КЧ 6) атомов бериллия атомами водорода найдена в $Be(BH_4)_2$ (с. 118).

Стереохимия магния и щелочноземельных металлов более разнообразна, чем у бериллия. Помимо немногочисленных соединений с низкими координационными числами (2, 3 и 4) имеется много примеров КЧ 6, 8 и 12, известен ряд структур с КЧ 7, 9 или 10 и даже несколько соединений с такими высокими координационными числами, как 22 или 24 (в $SrCd_{11}$, $BaCd_{11}$ и (Ca, Sr или Ba)Zn_{13}) [11]. Стронций имеет КЧ 5 в полусольвате $[Sr(OC_6H_2(Bu^t_3)_2(thf)_3] \cdot 0{,}5thf$, который обладает искаженной тригонально-бипирамидальной структурой с двумя арилоксидными группами в экваториальных позициях [11a].

5.3.2. Гидриды и галогениды

Многие особенности в строении, характере связывания и устойчивости гидридов элементов 2-й группы уже обсуждались в гл. 3 (с. 70). Необходимо лишь подробнее рассмотреть BeH_2, который труднее всего получается и наименее устойчив. Гидрид бериллия BeH_2 (загрязненный эфиром) был впервые получен в 1951 г. восстановлением $BeCl_2$ с помощью $LiAlH_4$. Более чистый образец можно получить пиролизом $BeBu^t_2$ при 210 °C, а самый лучший продукт синтезируют вытеснением BH_3 из BeB_2H_8 с помощью PPh_3, реакция проводится в запаянной трубке при 180 °C:

$$BeB_2H_8 + 2PPh_3 \longrightarrow 2Ph_3PBH_3 + BeH_2$$

Гидрид BeH_2 представляет собой аморфное белое вещество ($d = 0{,}65$ г · см$^{-3}$), при нагревании до 250 °C он начинает выделять водород. Это соединение умеренно устойчиво на воздухе и в воде, но быстро разлагается кислотами, выделяя H_2. Гексагональная кристаллическая форма ($d = 0{,}78$ г · см$^{-3}$) получена плавлением соединения при 130 °C под давлением 6,2 кбар в присутствии ~1% лития в качестве катализатора [12]. Во всех формах BeH_2 полимеризован посредством трехцентровых связей BeHBe. Его структура напоминает структуру кристаллических $BeCl_2$ или $BeMe_2$ (см. ниже). Родственным соединением является летучий смешанный гидрид BeB_2H_8, который легко образуется (в отсутствие растворителя) в результате реакции $BeCl_2$ с $LiBH_4$ в запаянной трубке:

$$BeCl_2 + 2LiBH_4 \xrightarrow{120\,^\circ C} BeB_2H_8 + 2LiCl$$

Соединение BeB_2H_8 воспламеняется на воздухе, реагирует почти со взрывом с водой и взаимодействует с сухим HCl даже при низких температурах:

$$BeB_2H_8 + 2HCl \longrightarrow BeCl_2 + B_2H_6 + 2H_2$$

Определить строение этого соединения оказалось чрезвычайно сложно. Предложено по меньшей мере девять разных структур. Таким образом, оно представляет собой поучительный пример трудностей, которые возникают при использовании физических методов для определения структуры соединений в газообразном, жидком или растворенном состоянии. В настоящее время полагают, что в газовой фазе присутствуют частицы разных типов [13]. Соединение демонстрирует нежесткость (изменчивость) структуры, что приводит к эквивалентности всех водородных атомов в пределах временной шкалы метода ЯМР [14]. Считают, что преобладает линейная структура типа (*a*) с вероят-

ной примесью вариантов одинарных мостиков B–H–B и тройных мостиков BeH_3B; ранее активно обсуждались треугольные структуры типа (*б*). Предлагалась даже структура (*в*), содержащая атом бериллия с КЧ 3 в плоском окружении, так как считалось, что она лучше всего соответствует данным ИК спектроскопии и электронографии, а также объясняет легкое образование аддуктов (*г*) с такими типичными лигандами, как Et_2O, thf, R_3N, R_3P и т.п. Строение соединения в твердом состоянии было недавно установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [15]. Структура BeB_2H_8 состоит из спиральных полимеров, образованных фрагментами BH_4Be, которые связаны между собой равным числом мостиковых фрагментов BH_4 (рис. 5.1). Только два из восьми атомов водорода не участвуют в образовании связей с атомом бериллия. Таким образом, КЧ бериллия равно 6 (искаженная тригональная призма), хотя атомы водорода намного ближе к атомам бора (~0,110 нм), чем к атомам бериллия (два на расстоянии ~0,153 нм и четыре на расстоянии ~0,162 нм). Расстояние Be···Be внутри спиральной цепи равно 0,201 нм, а в ответвлении — 0,192 нм. Следует отметить родство этой структуры со структурами $Al(BH_4)_3$ и самого AlH_3 (с. 218).

Безводные галогениды бериллия нельзя получить с помощью реакций в водных растворах из-за образования гидратов, таких как $[Be(H_2O)_4]F_2$, и последующего гидролиза, который сопровождает попытки провести дегидратацию. Лучший способ получения BeF_2 — термическое разложение $(NH_4)_2BeF_4$, а $BeCl_2$ удобно получать из оксида

$$BeO + C + Cl_2 \xrightleftharpoons{600\text{–}800\,^\circ C} BeCl_2 + CO$$

Хлорид бериллия $BeCl_2$ можно также получить прямым высокотемпературным хлорированием металлического бериллия или Be_2C. Такие же реакции используют для получения бромида и иодида. Фторид бериллия BeF_2 представляет собой стеклообразный материал, который с трудом кристаллизуется. Его структура содержит неупорядоченную сетку из атомов бериллия (КЧ 4), связанных мостиками из атомов фтора, и похожа на структуру стеклообразного SiO_2. Выше 270 °C BeF_2 самопроизвольно кристаллизуется, образуя модификацию типа кварца (с. 322), и, подобно кварцу, он существует в низкотемпературной α-форме, которая при 227 °C переходит в β-форму. Были также получены формы кристобалита и тридимита (с. 323). Структурное сходство между BeF_2 и SiO_2 распространяется также на фтороберилляты и силикаты, между которыми можно найти много-

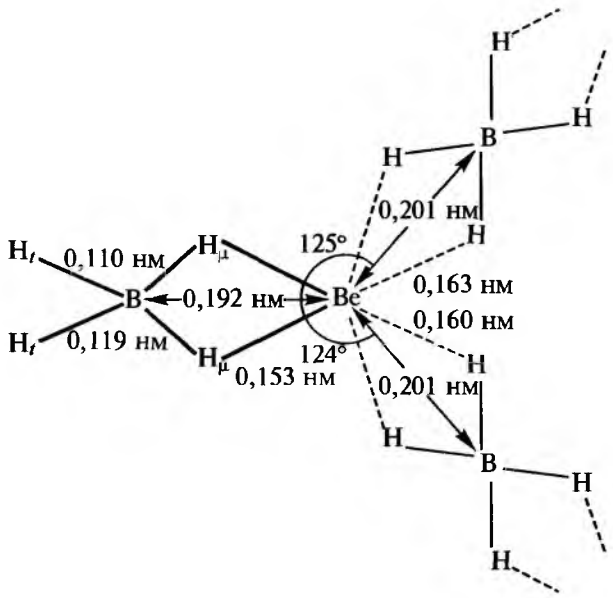
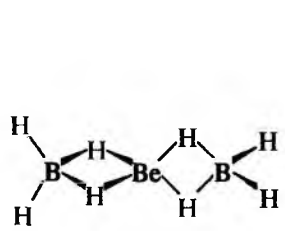


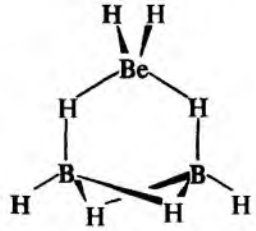
Рис. 5.1. Полимерная структура кристаллического $Be(BH_4)_2$. Показан фрагмент спирали $\cdots(H_2BH_2)Be(H_2BH_2)\cdots$ и одна концевая (немостиковая) группа $\{(H_t)_2B(H_\mu)_2\}$

численные параллели. Например, очень похожи фазовые диаграммы, соединения и структуры в системах $NaF–BeF_2$ и $CaO–SiO_2$, $CaF_2–BeF_2$ и $ZrO_2–SiO_2$; соединение $KZnBe_3F_9$ изоструктурно бенитоиту $BaTiSi_3O_9$ и т.д.

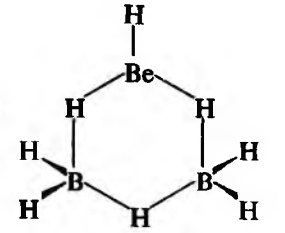
Хлорид бериллия $BeCl_2$ имеет необычную цепочечную структуру (*а*), которая легко разрушается слабыми лигандами (например, Et_2O) с образованием четырехкоординационных молекулярных комплексов L_2BeCl_2 (*б*). Более сильные доноры, такие как H_2O или NH_3, дают ионные комплексы



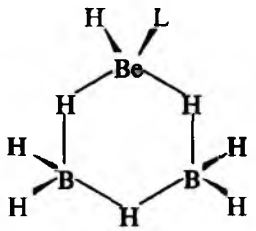
(*а*) Возможная «линейная» структура (подвижная)



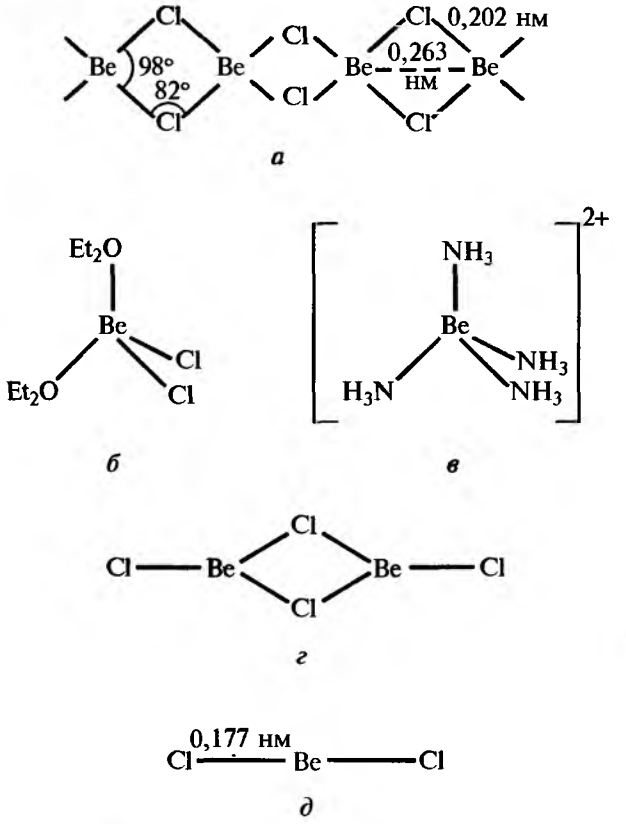
(*б*) Гипотетическая треугольная структура



(*в*) Альтернативная треугольная структура



(*г*) Предполагаемая структура $LBeB_2H_8$



$[BeL_4]^{2+}[Cl]_2^-$ (*в*). Считают, что во всех этих формах бериллий использует для образования связей *s*-, p_x-, p_y- и p_z-орбитали. Угол ClBeCl существенно меньше, чем тетраэдрический (109°), возможно потому, что это уменьшает взаимное отталкивание между соседними атомами бериллия в цепи за счет их большего отдаления друг от друга, а также позволяет увеличить угол на атоме Cl (по сравнению с 71°), что соответствует использованию каждым атомом хлора двух *p*-орбиталей для связывания. Таким образом, межатомные расстояния и углы существенно отличаются от найденных в аналогичной цепочечной структуре $BeMe_2$ (с. 128), которая наилучшим образом описывается трехцентровым электронодефицитным связыванием метильных групп, что приводит к углу BeCBe, равному 66°, и более короткому расстоянию между соседними атомами бериллия (0,208 нм). В газовой фазе $BeCl_2$ образует мостиковые димеры с sp^2-гибридизацией (*г*). Диссоциация на линейные (*sp*) мономеры (*д*) не завершается до 900 °C. Напротив, BeF_2 мономерен и слабо димеризуется в газовой фазе.

Формы мономерных молекул галогенидов элементов 2-й группы (в газовой фазе или изолированные в матрице) предлагают несколько непростых проблем для тех, кто довольствуется простыми теориями связывания и геометрии молекул. Как и следует ожидать на основе *sp*-гибридизации или модели ОЭПВО, дигалогениды бериллия и магния и тяжелые галогениды кальция и стронция практически линейны. Однако молекулы других галогенидов существенно изогнуты, например: $CaF_2 \sim 145°$, $SrF_2 \sim 120°$, $BaF_2 \sim 108°$, $SrCl_2 \sim 130°$, $BaCl_2 \sim 115°$, $BaBr_2 \sim 115°$, $BaI_2 \sim 105°$. Ошибки в определении этих углов довольно велики (±10°), и молекулы весьма подвижны, однако практически нет сомнений, что их равновесная геометрия существенно нелинейная. Это явление можно объяснить с помощью *sd*- (а не *sp*-) гибридизации [16] или подходящей специальной модификации метода ОЭПВО [17].

Кристаллические структуры галогенидов тяжелых элементов 2-й группы также демонстрируют ряд интересных закономерностей (табл. 5.3). В случае фторидов увеличение размера атома металла приводит к возрастанию координационного числа от 4 (Be) до 6 (Mg) и 8 (Ca, Sr, Ba). Флюорит CaF_2 представляет один из основных структурных типов. Его кубическая элементарная ячейка изображена на рис. 5.2. Другие галогениды (Cl, Br, I) демонстрируют закономерное отклонение от трехмерных структур. Галогениды бериллия образуют цепочки (см. выше), а другие галогениды склонны к формированию слоистых структур по типу $CdCl_2$, CdI_2 и PbI_2. Иодид стронция SrI_2 в этой группе соединений является уникальным, так как КЧ атома Sr в нем равно 7 (рис. 5.3). Подобный координационный полиэдр обнаружен в EuI_2, однако способы объединения полиэдров в этих двух соединениях различны [18].

Таблица 5.3. Кристаллические структуры галогенидов элементов 2-й группы [a]

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	Кварц	Рутил (TiO_2)	Флюорит	Флюорит	Флюорит
Cl	Цепочечная	$CdCl_2$	Искаженный TiO_2	Искаженный TiO_2	$PbCl_2$
Br	Цепочечная	CdI_2	Искаженный TiO_2	Искаженный $PbCl_2$	$PbCl_2$
I	—	CdI_2	CdI_2	SrI_2	$PbCl_2$

[a] Описание этих структур см. на с. 322 (кварц); т.2, с. 299 (рутил), т. 2, с. 533 ($CdCl_2$ и CdI_2); с. 360 ($PbCl_2$). Структуры флюорита, цепочечного $BeCl_2$ и SrI_2 описаны в этом разделе.

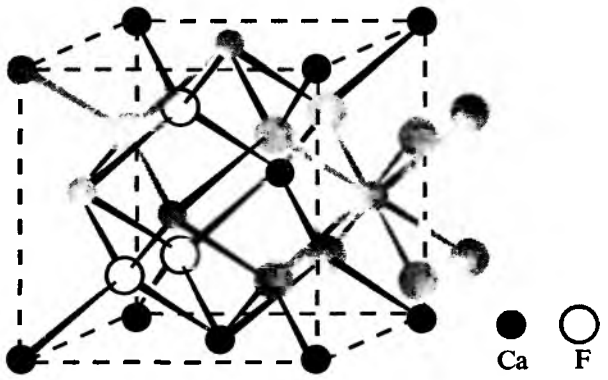


Рис. 5.2. Элементарная ячейка CaF_2: ионы Ca имеют кубическую координацию 8 ионами фтора, а ионы F — тетраэдрическую координацию 4 ионами кальция. Структуру можно рассматривать как гранецентрированную кубическую решетку из ионов Ca в которой все тетраэдрические пустоты заняты ионами F

Наиболее важным фторидом элементов 2-й группы является CaF_2, так как этот минерал (флюорит, плавиковый шпат) служит единственным промышленным источником фтора (т. 2, с. 145). Ежегодная мировая добыча главными поставщиками (Мексика — 15%, Монголия — 15%, Китай — 14%, СССР — 13%, Южная Африка — 7%) превышает 5 млн т (1984 г.). Крупнейшим потребителем являются США, причем 85% их потребности покрывает импорт. Белый тугоплавкий (т. пл. 1418 °C) CaF_2 малорастворим в воде, что используется для количественных определений. Другие фториды (кроме BeF_2) также тугоплавки и малорастворимы. Напротив, хлориды легко расплываются и имеют намного более низкие температуры плавления (715–960 °C). Они легко образуют многочисленные гидраты и растворимы в спиртах. Хлорид магния $MgCl_2$ — одна из наиболее промышленно важных солей магния (с. 112). По содержанию в морской воде он уступает только NaCl. Хлорид кальция $CaCl_2$ также имеет большое значение (см. выше). В США его производят мегатоннами. Традиционно его применяют в следующих областях:

а) рассол для холодильного оборудования (и для заполнения шин тракторов и наземного транспорта для увеличения силы сцепления);
б) удаление снега и льда с главных дорог и тротуаров; эвтектическая смесь $CaCl_2$–H_2O, содержащая 30 мас. % $CaCl_2$, плавится при –55 °C (для сравнения NaCl–H_2O — при –18 °C);
в) удаление грязи на второстепенных дорогах, грунтовых улицах и обочинах главных дорог;
г) зашита угля и руды от замерзания при транспортировке и хранении;
д) использование в бетонных смесях для ускорения начала схватывания, повышения начальной и конечной прочности.

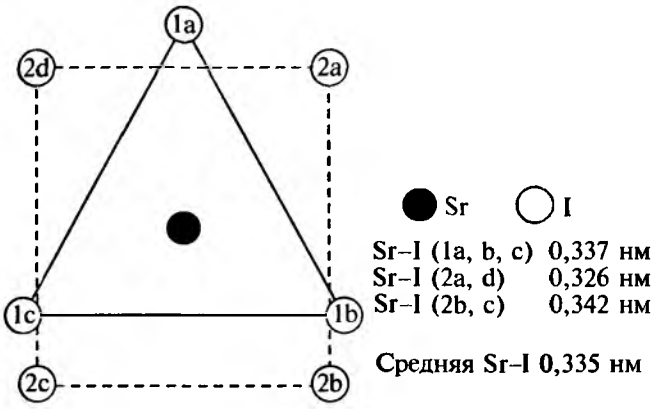


Рис. 5.3. Структура SrI_2, в которой КЧ Sr равно 7. Плоскости 1 и 2 почти параллельны (4,5°), а плоскости 1a2a2d и 1b2b2c1c находятся под углом 12° друг к другу [9]

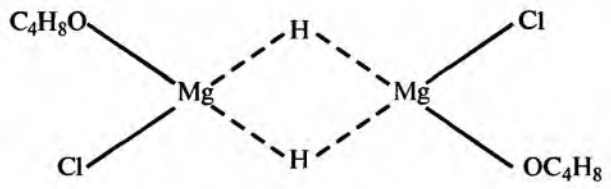
В соответствии с общей закономерностью температуры плавления бромидов и иодидов еще ниже, а растворимость в воде выше; они также легко растворяются в спиртах, эфирах и т.д. Следует отметить, что $MgBr_2$ образует многочисленные кристаллосольваты, например $MgB_2 \cdot 6ROH$ (R = Me, Et, Pr), $MgBr_2 \cdot 6Me_2CO$, $MgBr_2 \cdot 3Et_2O$, а также многочисленные аммиакаты $MgBr_2 \cdot nNH_3$ (n = 2–6). Способность катионов элементов 2-й группы образовывать координационные соединения намного выше, чем у катионов 1-й группы (с. 94).

Соли щелочноземельных элементов MHX, где M = Ca, Sr, Ba и X = Cl, Br или I, можно получить сплавлением гидрида MH_2 с соответствующим галогенидом MX_2 или нагреванием смеси $M + MX_2$ в атмосфере H_2 при 900 °C. Эти гидриды-галогениды имеют слоистую структуру типа PbClF (хотя положение атомов H не было определено). Получить аналогичные соединения магния оказалось труднее. Прежние способы синтеза обычно давали физические смеси. Тем не менее MgHCl и MgHBr могут быть синтезированны в виде сольватированных димеров посредством реакции специально активированного MgH_2 с MgX_2 в тетрагидрофуране:

$$MgR_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{Et_2O} MgH_2 + LiAlH_2R_2$$

$$MgH_2 + MgX_2 \xrightarrow{thf} HMgX(thf)]_2$$

Хлорид можно закристаллизовать, а бромид диспропорционирует. На основе молярной массы и данных ИК спектроскопии была предложена следующая структура:



5.3.3. Оксиды и гидроксиды [12, 20]

Оксиды MO лучше всего получать прокаливанием карбонатов (с. 116 и 123). Другой путь — дегидратация гидроксидов при температуре красного каления. Оксид бериллия BeO (как и другие халькогениды бериллия) имеет структуру вюрцита (т. 2, с. 531) и чрезвычайно жаропрочен, сочетая высокую температуру плавления (2507 °C) с незначительным давлением пара ниже этой температуры. Он обладает высокой химической устойчивостью и очень высокой теплопроводностью: выше, чем у всех неметаллов и даже некоторых металлов. Другие оксиды элементов этой группы имеют структуру NaCl. Эта же структура характерна для халькогенидов, кроме MgTe, который обладает структурой вюрцита. Энергии решетки и температуры плавления тоже очень высоки и составляют 2832 °C для MgO, 2627 °C для CaO, 2665 °C для SrO, 1913 °C для BaO (все значения даны с точностью ±30 °C). Компактные вещества сравнительно нереакционноспособны, однако их химическая активность заметно возрастает с уменьшением размеров частиц и увеличением атомной массы. Важные реакции (обратные тем, которые используют для получения оксидов) протекают при действии CO_2 и H_2O. Оксид магния MgO широко используется как жаростойкий материал. Как и BeO, он отличается одновременно высокой теплопроводностью и хорошими электроизоляционными свойствами, поэтому его применяют в радиаторах для обогрева помещений и подобных устройствах. Известь CaO производится в огромных количествах во многих странах и входит в десятку химических веществ с максимальным объемом производства (см. дополнение 5.3). Производство в 1991 г. только в США превысило 16 млн т. Больше всего она применяется (в порядке уменьшения по объему) как флюс при выплавке стали, для получения соединений кальция, для обработки источников городского водоснабжения, промышленных отходов и сточных вод, в строительных растворах и цементах, в производстве пульпы и бумаги, в цветной металлургии.

Помимо оксидов MO для щелочноземельных элементов Ca, Sr и Ba известны также пероксиды MO_2 и имеются некоторые доказательства существования желтых надпероксидов $M(O_2)_2$. Сообщалось также о получении неочищенных озонидов $Ca(O_3)_2$ и $Ba(O_3)_2$ [21]. Как и в случае щелочных металлов, устойчивость пероксидов увеличивается с ростом электроположительности и размера атома. Для бериллия пероксид неизвестен; безводный MgO_2 может быть приготовлен только в жидком аммиаке, а реакции в водном растворе приводят к образованию различных гидратов пероксида; CaO_2 может быть получен дегидратацией $CaO_2 \cdot 8H_2O$, но не прямым окислением, в то время как SrO_2 может быть синтезирован непосредственно из простых веществ при повышенном давлении кислорода, а BaO_2 легко образуется на воздухе при 500 °C. Реакции в водных растворах легко предсказуемы; эти соединения могут служить окислителями и отбеливателями:

$$CaO_2(тв) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(тв) + H_2O_2(aq)$$

$$Ca(O_2)_2 + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CaSO_4(тв) + H_2O_2(aq) + O_2(г)$$

Пероксид магния MgO_2 имеет структуру пирита (т. 2, с. 36), а пероксиды кальция, стронция и бария — структуру CaC_2 (с. 281).

Гидроксиды элементов 2-й группы демонстрируют плавное изменение свойств: постепенное увеличение основности, растворимости и теплот образования из соответствующих оксидов. Гидроксид бериллия $Be(OH)_2$ амфотерен, а $Mg(OH)_2$ является мягким основанием, которое в виде водного раствора (магнезиальное молоко) широко используется для снижения кислотности желудочного сока. При этом, несмотря на мягкость, $Mg(OH)_2$ нейтрализует кислоты в 1,37 раз больше, чем NaOH, и в 2,85 раз больше, чем $NaHCO_3$ (на единицу массы). Гидроксиды $Ca(OH)_2$ и $Sr(OH)_2$ считают основаниями от умеренно сильных до сильных, а $Ba(OH)_2$ по силе приближается к щелочам.

Соли бериллия в воде быстро гидролизуются с образованием ряда гидроксокомплексов неопределенной структуры. Равновесие в большой степени зависит от начальной концентрации, pH, температуры и т.д. Осаждение начинается при соотношении OH^- : $Be^{2+}(aq) > 1$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к растворению осадка. Свойства получаемого раствора согласуются (по крайней мере качественно) с присутствием изополианионов типа $[(HO)_2\{Be(\mu\text{-}OH)_2\}_nBe(OH)_2]^{2-}$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к постепенной деполимеризации этого цепочечного аниона за

Дополнение 5.3. Промышленное применение известняка и извести

Известняк — самая распространенная форма карбоната кальция, который также существует в виде мела, мрамора, кораллов, кальцита, арагонита и т.д. и (вместе с магнием) доломита. Известняк и доломит широко используются как строительные материалы и материалы для дорожных покрытий и добываются во всем мире в огромных количествах. Карбонат кальция $CaCO_3$ служит также важнейшим промышленным реагентом, который необходим для получения негашеной извести (CaO) и гашеной извести $Ca(OH)_2$. Эти вещества являются ключевыми во многих отраслях химической, металлургической и машиностроительной промышленности (как показано ниже) и по объемам производства уступают лишь очень немногим другим материалам [22]. Так, мировое производство извести превышает 110 млн т, однако и эта величина кажется не столь значительной по сравнению с объемом производства портландцемента (793 млн т в 1984 г.), который получают прокаливанием известняка и песка с глиной (с. 240).

Огромное количество извести расходуется в производстве стали, где она используется для удаления фосфора, серы, кремния и в меньшей степени марганца. В кислородно-конверторном процессе на тонну стали требуется 75 кг извести или даже большее количество (100–300 кг) доломитовой негашеной извести, применение которой заметно продлевает жизнь огнеупорной облицовки. Известь используется также в качестве смазочного материала при вытягивании стальной проволоки и нейтрализации отходов травильных жидкостей, содержащих серную кислоту. Еще одно применение в металлургии — производство магния (с. 112). При восстановлении ферросилицием (процесс Пиджеона) (1) используется доломитовая известь, оба электролитических метода Дау также требуют использования извести:

$$2(CaO \cdot MgO) + Si/Fe \longrightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4/Fe \qquad (1)$$

$$CaO \cdot MgO + CaCl_2 \cdot MgCl_2(\text{рассол}) + CO_2 \longrightarrow 2CaCO_3 + 2MgCl_2\ (\text{для электролиза}) \qquad (2)$$

$$\left.\begin{aligned} Ca(OH)_2 + MgCl_2(\text{морская вода}) &\longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2 \\ Mg(OH)_2 + 2HCl &\longrightarrow 2H_2O + MgCl_2\ (\text{для электролиза}) \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Известь — наиболее распространенный химический реагент для обработки источников питьевой и технической воды. Ее используют вместе с квасцами или солями железа для коагуляции суспензий и удаления помутнения и применяют для смягчения воды за счет удаления временной (гидрокарбонатной) жесткости. При этом протекают следующие реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow MgCO_3\downarrow + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CaCO_3\downarrow \text{ и т.д.}$$

Еще одно применение — нейтрализация кислотных растворов (и промышленных отходов) и поддержание оптимальных значений pH для биологического окисления сточных вод. Известь используют также в газоочистителях (скрубберах) для удаления SO_2 и H_2S из отходящих газов электростанций, работающих на угле или мазуте, и печей для выплавки металлов.

Химическая промышленность использует известь при производстве карбида кальция (для получения ацетилена, с. 280, цианамида кальция, с. 303) и многих других веществ. Стекольная промышленность также является важным потребителем. Наиболее распространенные стекла содержат в своем составе ~12% CaO. Инсектицид арсенат кальция, который получают нейтрализацией мышьяковой кислоты известью, широко используется для борьбы с хлопковым долгоносиком, яблонной плодожоркой, табачным червем, колорадским жуком. Известково-сульфатные аэрозоли и бордосские смеси [$(CuSO_4/Ca(OH)_2$] являются важными фунгицидами.

Производство пульпы и бумаги требует больших количеств $Ca(OH)_2$ и осажденного (а не природного) $CaCO_3$. Самое важное применение извести при производстве пульпы — в качестве каустицирующего агента на предприятиях, производящих крафт-бумагу по сульфатному процессу (с. 93). Здесь отработанный раствор Na_2CO_3 реагирует с известью для регенерации каустической соды (NaOH), используемой в процессе:

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

Около 95% суспензии $CaCO_3$ высушивается и вновь обжигается во вращающихся печах для регенерации CaO. Отбеливающие жидкости для бумажной пульпы, содержащие гипохлорит кальция (т. 2, с. 204), получают реакцией извести с хлором.

Производство высококачественной бумаги требует широкого использования специально осажденного $CaCO_3$. Это достигается обжигом известняка и сбором CO_2 и CaO по отдельности. Последний затем обрабатывают водой и вновь переводят в карбонат. Тип образующихся кристаллов, а также их размеры и габитус зависят от температуры, pH, скорости смешивания, концентраций и присутствия добавок. Мелкие кристаллы (менее 45 мкм) затем часто покрывают жирными кислотами, смолами или смачивающими веществами для улучшения их реологических свойств. Потребность в этом продукте очень велика, только для США она составляет 5,9 млн т. Карбонат кальция $CaCO_3$ придает бумаге белизну, непрозрачность, способность впитывать чернила и гладкость, а в более высоких концентрациях уменьшает сильный глянец, вызываемый добавками каолина, и придает матовость; именно матовая бумага обычно используется для учебников. Бумага разных сортов может содержать 5–50% (по массе) осажденного $CaCO_3$. Соединение используется как наполнитель в резинах, латексе, красках и эмалях, а также в пластмассах (около 10% по массе) для улучшения их термостойкости, формоустойчивости, жесткости, твердости и обрабатываемости.

В быту и фармацевтической промышленности осажденный $CaCO_3$ используется как средство для нейтрализации кислоты, мягкий абразив в зубных пастах, источник дополнительного кальция в диетах, составная часть жевательной резинки и наполнитель в косметике.

Широкое применение известь находит в молочной промышленности. Известковую воду часто добавляют к сливкам, чтобы понизить их кислотность перед пастеризацией и превращением в масло. Обезжиренное молоко затем подкисляют, чтобы отделить казеин, который смешивают с известью для получения казеинового клея. После ферментации оставшейся сыворотки к ней добавляют известь для получения лактата кальция, который используют в медицине или для получения молочной кислоты при подкислении. Производство сахара также связано с использованием извести. Для осаждения сахарата кальция, который можно очистить от фосфатных и органических загрязнений, проводят реакцию сиропа сахара-сырца с известью. Последующая обработка CO_2 приводит к образованию нерастворимого $CaCO_3$ и очищенной растворимой сахарозы. Цикл, как правило, повторяют несколько раз. Для тростникового сахара обычно требуется около 3–5 кг извести на тонну сахара, а для свекольного сахара — в сто раз больше, т. е. около 1/4 тонны извести на тонну сахара.

счет увеличения содержания гидроксид-ионов, пока не образуется моноядерный бериллатный анион $[Be(OH)_4]^{2-}$. Очевидна аналогия с $Zn(OH)_2$ и $Al(OH)_3$.

Растворимость $Be(OH)_2$ в воде при комнатной температуре составляет всего $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ г·л$^{-1}$ (ср. с $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ г·л$^{-1}$ для $Mg(OH)_2$ и $\sim 1{,}3$ г·л$^{-1}$ для $Ca(OH)_2$). Гидроксиды стронция и бария еще более растворимы (8 и 38 г·л$^{-1}$ соответственно при 20 °C).

Кристаллические структуры $M(OH)_2$ также подчиняются общим групповым закономерностям [11]. В соединении $Be(OH)_2$ КЧ бериллия равно 4; он имеет структуру типа $Zn(OH)_2$, которую можно рассматривать как структуру алмаза или кристобалита (SiO_2), искаженную за счет образования водородных связей. Гидроксиды $Mg(OH)_2$ (брусит) и $Ca(OH)_2$ содержат катионы с КЧ 6 в слоистой структуре типа CdI_2 со связями OH, расположенными перпендикулярно слоям, и сильными связями O–H···O между слоями. Атом стронция слишком велик для структуры типа CdI_2. Структура $Sr(OH)_2$ отличается тем, что атом стронция имеет КЧ 7 (3 + 4). Она построена из одношапочных тригональных призм, объединенных по ребрам, и не содержит водородных связей. (В моногидрате координационный многогранник атома Sr имеет форму двухшапочной тригональной призмы.) Сложная структура $Ba(OH)_2$ до сих пор окончательно не установлена.

5.3.4. Соли оксокислот и координационные соединения

Химические свойства и геохимическое значение солей оксокислот элементов 2-й группы уже упоминались (с. 111–112), обсуждалось также огромное промышленное значение карбонатов и сульфатов (см. дополнение 5.3). Можно отметить еще одну особую область применения: перламутр — это материал, образованный тонкими слоями мела (в форме арагонита), соединенными белковым клеем. После полировки он переливается всеми цветами радуги и становится очень красивым. Он очень прочен, хотя на 95% состоит из мела.

Сульфат кальция обычно существует в виде дигидрата (гипс), хотя добывают и ангидрит ($CaSO_4$). Алебастр — компактная, массивная мелкозернистая форма $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, напоминающая мрамор. Если гипс прокалить при 150–165 °C, он теряет примерно 3/4 кристаллизационной воды и образует полугидрат $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, известный также как строительный алебастр или «парижская штукатурка» (так как его первоначально получали из гипса, добытого на Монмартре). Нагревание при более высокой температуре приводит к образованию различных безводных форм:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\sim 150\,^\circ C} CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O \xrightarrow{\sim 200\,^\circ C}$$

$$\gamma\text{-}CaSO_4 \xrightarrow{\sim 600\,^\circ C} \beta\text{-}CaSO_4 \xrightarrow{\sim 1100\,^\circ C} CaO + SO_3$$

Хотя гипс добывают не в таких количествах, как известняк, он относится к числу важнейших промышленных минералов. Мировая добыча в 1990 г. составила 97,7 млн т. Главные страны-производители — США (15,2%), Канада (8,4%), Иран (8,2%), Китай (8,2%), Япония (6,5%), Мексика (6,1%), Таиланд (5,9%), Франция (5,8%) и Испания (5,1%); остальные 30,6% (30 млн т) распределены между другими 20 странами, включая республики бывшего Советского Союза (4,8%) и Великобританию (4,1%). В США около 28% гипса используется некальцинированным, в основном для портландцемента (с. 240) и в сельском хозяйстве. Почти весь кальцинированный гипс (95%) используется для производства полуфабрикатов, главным образом стеновых панелей, а остальное — для промышленных и строительных штукатурок. Поглощая воду, полугидрат незначительно расширяется (0,2–0,3%), именно поэтому его используют для лепнины и штукатурки. Применяя добавки, можно менять степень расширения в пределах 0,03–1,2%.

Другие соли оксокислот и бинарные соединения удобнее рассмотреть в последующих главах, посвященных соответствующим неметаллам.

Уникальность бериллия проявляется в образовании ряда устойчивых летучих молекулярных оксид-карбоксилатов с общей формулой $[OBe_4(RCO_2)_6]$, где R = H, Me, Et, Pr, Ph и т.д. Эти белые кристаллические вещества, типичным представителем которых является «основный ацетат бериллия» (R = CH_3), хорошо растворимы в органических растворителях, включая алканы, и нерастворимы в воде и низших спиртах. Их лучше всего получать простым кипячением гидроксида или оксида с карбоновой кислотой. Смешанные оксид-карбоксилаты могут быть получены реакцией оксосоли с другой органической кислотой или ее хлорангидридом. Структура (рис. 5.4) содержит центральный атом O, тетраэдрически окруженный четырьмя атомами Be. На шести ребрах этого тетраэдра располагаются шесть мостиковых ацетатных групп, так что каждый атом Be тоже имеет тетраэдрическое окружение из четырех атомов O. Соединение $[OBe_4(MeCO_2)_6]$ плавится при 285 °C и кипит при 330 °C. Оно устойчиво к нагреванию и окислению в нежестких условиях, медленно гидролизуется горячей водой, но быстро разлагается минеральными кислотами с образованием водных растворов соответствующей соли бериллия и свободной карбоновой кислоты. Основный нитрат $[OBe_4(NO_3)_6]$, как оказалось, имеет аналогичную структуру с мостиковыми нитрат-ионами. Получают его следующим способом. Сначала $BeCl_2$ растворяют в смеси N_2O_4 и этилацетата, при этом образуется кристаллический сольват $[Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4]$, который затем нагревают до 50 °C, чтобы получить $Be(NO_3)_2$, быстро разлагающийся при 125 °C на N_2O_4 и $[OBe_4(NO_3)_6]$.

Помимо оксид-карбоксилатов бериллий образует многочисленные хелаты и мостиковые комплексы с такими лигандами, как оксалат-ион $C_2O_4^{2-}$, алкоголяты, β-дикетонаты и 1,3-дикетонаты [20]. Практически во всех случаях КЧ бериллия равно 4, хотя иногда из-за стерических затруднений оно может понизиться до 3 или даже до 2. Например, в 1975 г. был получен очень летучий перфторалкоголят (*а*), а уникальный мономерный бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенокси)бериллий (*б*) известен с 1972 г. (см. с. 125).

Галогенидные комплексы также хорошо известны, однако комплексы с азотсодержащими лигандами встречаются редко. Исключением является синий фталоцианиновый комплекс, который образуется при взаимодействии металлического бериллия с нитрилом фталевой кислоты $1,2\text{-}C_6H_4(CN)_2$. Он служит необычным примером плоского окружения 4-координированного атома бериллия (рис. 5.5). Комплекс легко присоединяет две молекулы H_2O с образованием чрезвычайно устойчивого дигидрата. Возможно, при этом происходит разрыв двух соседних связей Be–N и образование двух связей Be–O над и под плоскостью макроцикла под тетраэдрическим углом.

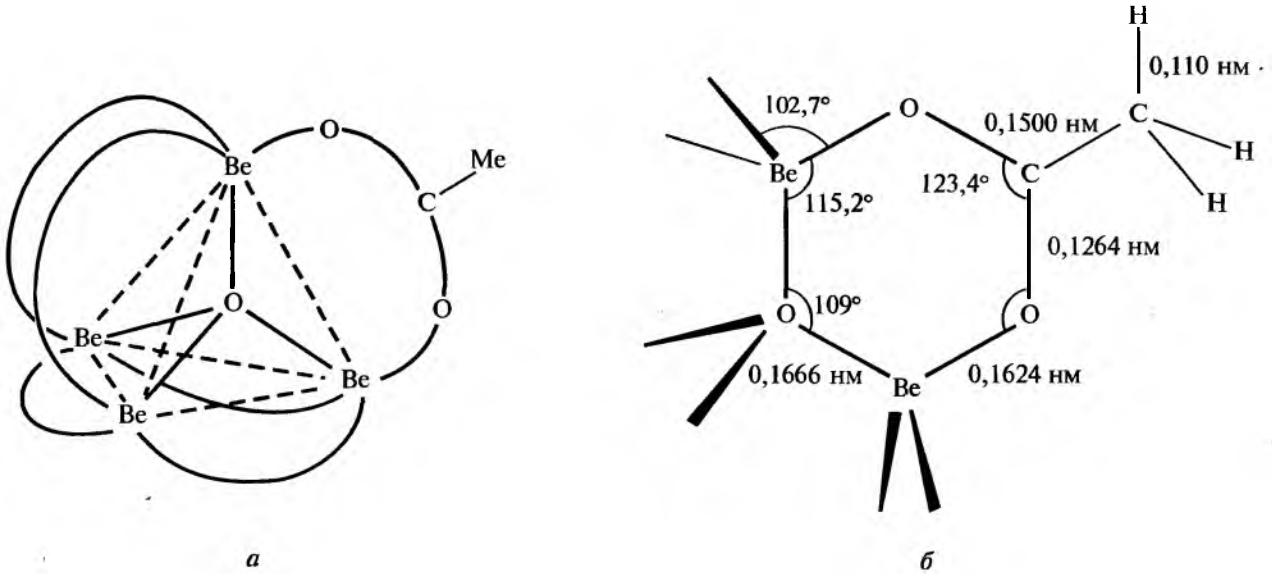
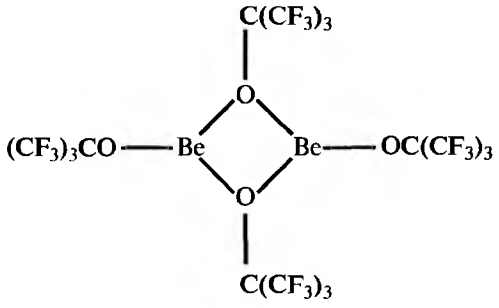
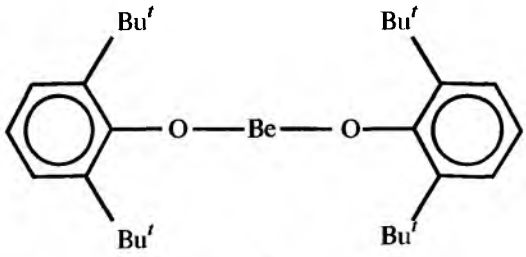


Рис. 5.4. Молекулярная структура «основного ацетата бериллия»: *а* — правильное тетраэдрическое расположение четырех атомов Be вокруг центрального атома кислорода и октаэдрическое расположение шести мостиковых ацетатных групп; *б* — длины связей и валентные углы в одном из шести неплоских шестичленных гетероциклов. (Атомы бериллия — на 0,024 нм выше и ниже плоскости ацетатных групп.) Два атома O в каждой ацетатной группе эквивалентны. Центральные расстояния Be–O (0,1666 нм) очень близки к длинам связей в BeO (0,165 нм)



а



б

Магний образует мало галогенидных комплексов типа MX_4^{2-}: имеется сообщение о $[NEt_4]_2[MgCl_4]$. Примеры $MX_n^{(n-2)-}$ для щелочноземельных элементов отсутствуют, хотя гидраты и другие сольваты хорошо известны. Недавно были описаны первые мономерные октаэдрические (КЧ 6) комплексные соли стронция: *транс*-$[SrI_2(hmpa)_4]$ и *цис*-$[Sr(NCS)_2(hmpa)_4]$, где hmpa = $(Me_2N)_3PO$. Они были получены в виде бесцветных кристаллов кипячением смеси NH_4I (или NH_4SCN) с металлическим стронцием и hmpa в толуоле в течение 1 ч [23].

Кислородсодержащие хелаты, например с edta или полифосфатами, имеют большое значение в аналитической химии и для удаления ионов кальция из жесткой воды. Единого универсального ряда устойчивости не существует, так как она сильно зависит от множества факторов. Если геометрия не играет решающую роль, маленькие ионы обычно образуют более устойчивые комплексы, однако для полидентатных макроциклов стерические факторы могут быть определяющими. Так, дициклогексано-18-краун-6 (с. 100) образует значительно более прочные комплексы со стронцием и барием, чем с кальцием (или щелочными металлами) (рис. 5.6) [24]. Имеются также данные структурного анализа; например, на рис. 5.7 показано строение сольватированного комплекса кальция

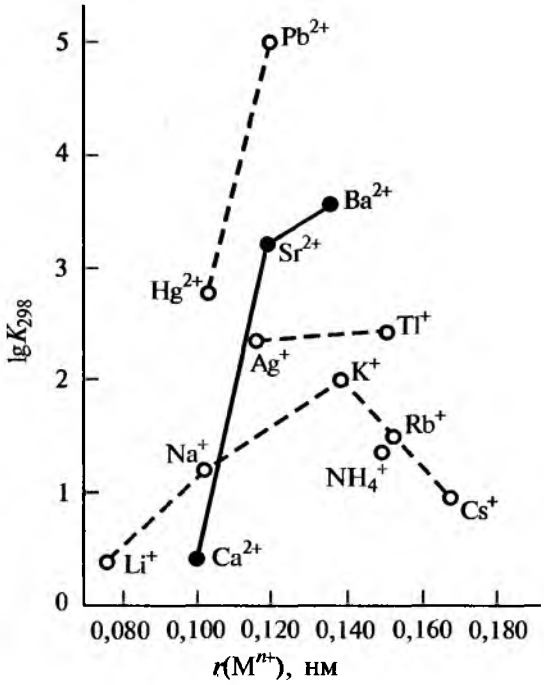


Рис. 5.6. Константы образования K для комплексов полиэфира дициклогексано-18-краун-6 с различными катионами. Следует отметить, что, хотя радиусы Ca^{2+}, Na^+ и Hg^{2+} очень близки, соотношение констант образования составляет 1 : 6,6 : 225. Для K^+ и Ba^{2+}, которые также имеют близкие радиусы, соотношение констант равно 1 : 35 (шкала логарифмическая)

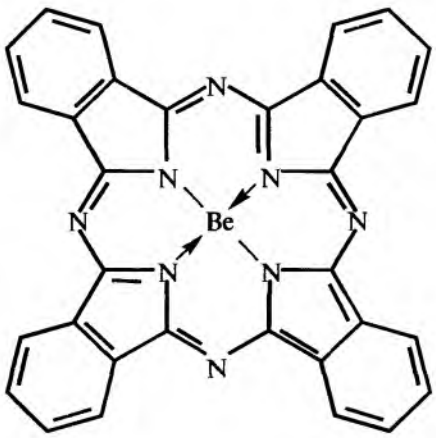


Рис. 5.5. Фталоцианиновый комплекс бериллия

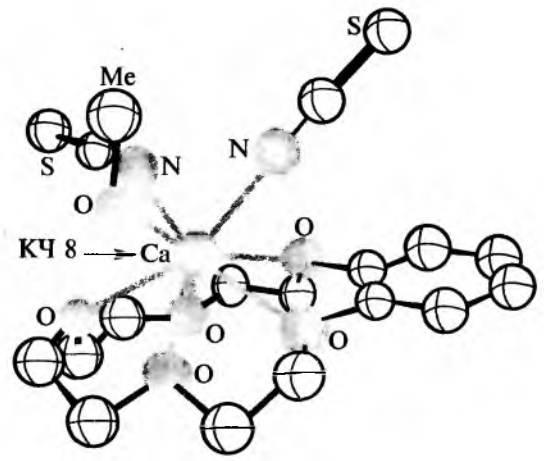


Рис. 5.7. Строение молекулы [(бензо-15-краун-5)$Ca(NCS)_2$ MeOH]

(КЧ 8) [(бензо-15-краун-5)Ca(NCS)$_2$MeOH]. Координационный полиэдр имеет неправильную форму. Атом Ca расположен выше средней плоскости пяти эфирных атомов кислорода (среднее расстояние Ca–O 0,253 нм) и координирован с другой стороны молекулой метанола (Ca–O 0,239 нм) и двумя неэквивалентными изотиоцианатными группами (Ca–N 0,244 нм), которые образуют углы Ca–N–CS, равные 153° и 172° соответственно [25]. Известны также криптаты (с. 97, 101); их устойчивость обычно увеличивается в ряду Mg < Ca < Sr < < Ba [24]. Первые мономерные алкоголяты бария [Ba{O(CH$_2$CH$_2$O)$_n$Me}$_2$] (n = 2, 3) с координированным полиэфирным фрагментом были выделены в 1991 г. Эти соединения, которые при комнатной температуре оказались жидкостями и содержат атомы бария с КЧ 6 и 8 соответственно, были получены прямой реакцией металлического бария с олигоэфирными спиртами в ТГФ [26].

Хлорофиллы, представляющие собой модифицированные порфириновые комплексы магния, превосходят по важности все другие макроциклические комплексы элементов 2-й группы. Эти соединения жизненно важны для фотосинтеза в зеленых растениях (см. дополнение 5.4). Магний и кальций также участвуют в биохимических процессах в организмах животных. Ионы магния необходимы для инициирования ферментов, отвечающих за перенос фосфатов, для передачи нервных импульсов и для метаболизма углеводов. Ионы магния также участвуют в сокращении мышц, которое инициируется ионами кальция. Кальций необходим для формирования костей и зубов, поддержания сердечного ритма и свертывания крови [27a–e].

5.3.5. Металлоорганические соединения [29–31]

Соединения, содержащие связи M–C, хорошо известны для бериллия и магния. Однако, как и в случае щелочных металлов, с ростом электроположительности при движении сверху вниз по группе реакционная способность увеличивается, поэтому выделено сравнительно мало металлоорганических соединений кальция, стронция и бария.

Бериллий [30]

Диалкилы бериллия (BeR$_2$, R = Me, Et, Pr^n, Pr^i, Bu^i и т.д.) могут быть получены взаимодействием алкилов лития или реактивов Гриньяра с BeCl$_2$ в эфирном растворе, однако продукты трудно отделить от эфира. Если нужны чистые соединения, а не их растворы, то более удобный путь — нагревание металлического бериллия с соответствующим диалкилом ртути:

$$BeCl_2 + 2LiMe \xrightarrow{Et_2O} BeMe_2 \cdot nEt_2O + 2LiCl$$

$$BeCl_2 + 2MeMgCl \xrightarrow{Et_2O} BeMe_2 \cdot nEt_2O + 2MgCl_2$$

$$Be + HgMe_2 \xrightarrow{110\,^\circ C} BeMe_2 + Hg$$

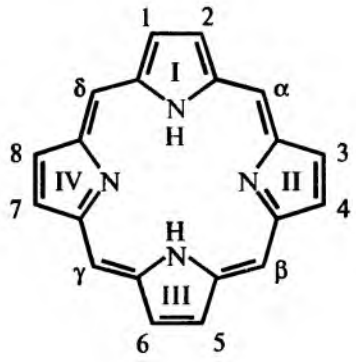
Дополнение 5.4. Хлорофиллы и фотосинтез

Фотосинтез — это процесс, с помощью которого зеленые растения превращают атмосферный CO_2 в углеводы, например глюкозу. В целом химическое превращение может быть представлено в виде уравнения

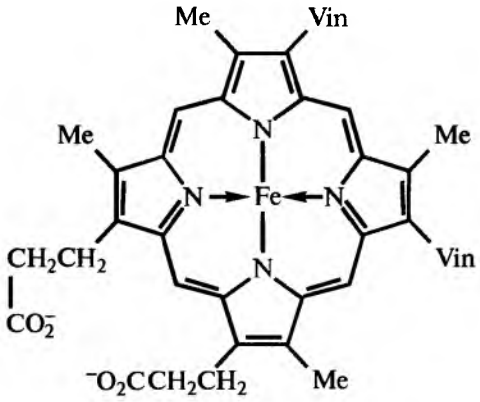
$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

хотя оно является суммарным и может вводить в заблуждение излишней простотой. Процесс начинается в фоторецепторах зеленых магнийсодержащих пигментов, которые имеют историческое название хлорофилл (от греческого χλωρός — *chloros*, зеленый; φύλλον — *phyllon*, лист), но многие из последующих стадий могут протекать в темноте. Процесс в целом эндотермический ($\Delta H° \approx 469$ кДж на моль CO_2), в нем участвуют хлорофиллы нескольких типов. В нем также принимают участие комплекс марганца неизвестного состава, различные железосодержащие цитохромы, ферредоксин (т. 2, с. 430) и медьсодержащий пластоцианин.

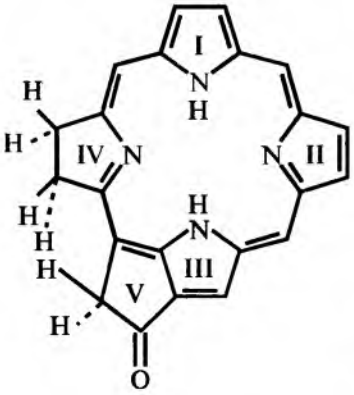
Фотосинтез по сути представляет собой превращение электромагнитной энергии света в химическую энергию в виде аденозинтрифосфата (АТФ) и восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ). Эта энергия в конечном итоге дает возможность превращать CO_2 в углеводы с выделением O_2. Таким образом, данный процесс является основой питания всех живых существ, а также снабжает человечество топливом (древесина, уголь, нефть), волокнами (целлюлоза) и многочисленными полезными химическими соединениями. Около 90–95% сухого веса урожая образуется из CO_2 и H_2O, взятых из воздуха в процессе фотосинтеза, и только 5–10% происходит из минеральных солей и азота, полученных из почвы. Механизм фотосинтеза в деталях до сих пор не ясен окончательно, однако с 1948 г. исследования достигли значительных успехов благодаря использованию ставших доступными $^{14}CO_2$ и бумажной хроматографии. С помощью этих инструментов на основе классической органической химии М. Калвин с сотрудниками смог исследовать пути биосинтеза; эти работы заложили фундамент современных представлений о сложной последовательности реакций. Калвин был удостоен в 1961 г. Нобелевской премии по химии «за исследование усвоения диоксида углерода в растениях» [28].



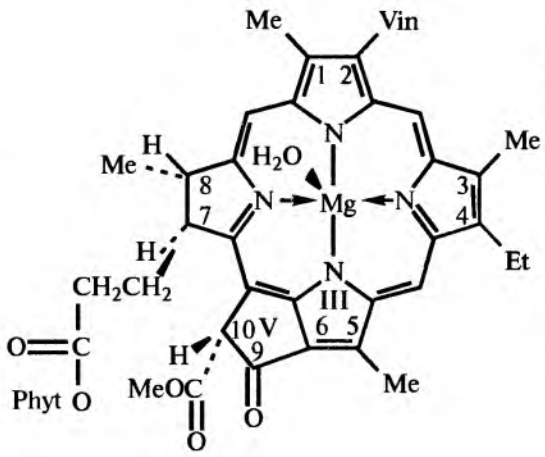
(1) Порфин

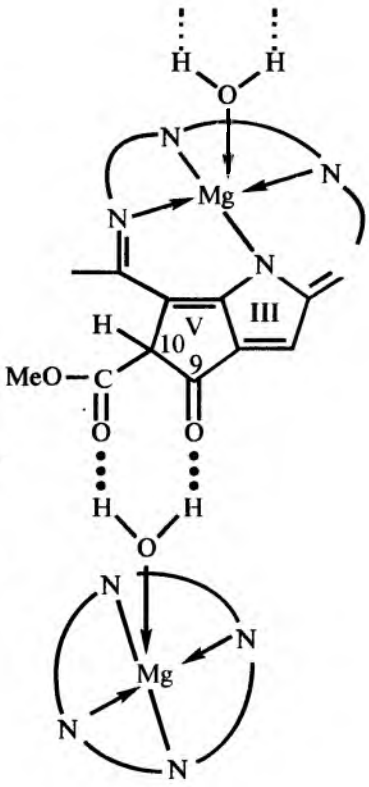


(2) Гем



(3) Хлорин





(5)

(4) Хлорофил *a* [остаток фитола (Phyt) $-CH_2CH=C(CH_2)_3CH(CH_2)_3CH(CH_2)_3CHMe$]

Me Me Me Me

Хлорофиллы — это комплексы магния с макроциклическими лигандами, которые являются производными тетрапиррольной молекулы порфина (схема 1). Таким образом, они состоят в родстве с комплексами порфирина (замещенного порфина), которые присутствуют в гемсодержащих белках*, таких как гемоглобин, миоглобин и цитохромы (т. 2, с. 429). [Слово гем и префикс гемо- являются производными от греческого слова αἷμα — кровь, в то время как порфирины получили свое название от характерного пурпурно-красного окрашивания, которые эти алкалоиды дают при подкислении (от греческого πόρφυρ–ος — *porphyros*, пурпурный).] Строение гема показано на схеме (2). Если двойная связь C=C в пиррольном цикле IV порфина *транс*-гидрогенирована и между циклом III и соседним (γ) метиновым мостиком образуется циклопентаноновое кольцо, получается макроцикл хлорин (схема 3), который является основой различных хлорофиллов. Хлорофилл *a* (Chl *a*) показан на схеме (4). Это наиболее распространенный хлорофилл, который найден во всех организмах, выделяющих O_2. Он был синтезирован в хирально чистом виде Р. Вудвордом с сотрудниками в 1960 г. Этот синтез стал достижением изумительной виртуозности. Другие типы хлорофиллов:

хлорофилл *b*, в котором 3-Me-группа замещена на группу –CHO; он присутствует в высших растениях и зеленых водорослях, соотношение Chl *b*: Chl *a* ≈ 1 : 3;

хлорофилл *c*, в котором позиция 7 занята остатком акриловой кислоты $-CH=CHCO_2H$; он присутствует в диатомовых и бурых водорослях;

хлорофилл *d*, в котором 2-винил замещен на –CHO.

Важно отметить, что хлориновый макроцикл гофрированный, а не плоский, и атом магния находится на расстоянии около 0,030–0,050 нм над плоскостью четырех атомов азота. На самом деле КЧ магния не равно 4; он связан с еще одним

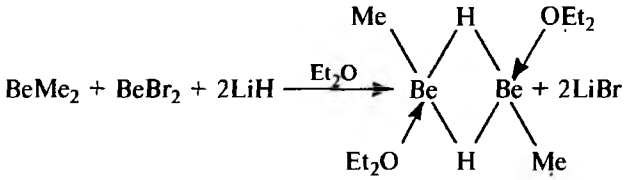
* Эти два, на первый взгляд, очень разных, но на самом деле родственных окрашенных вещества, хлорофилл и гемоглобин, были впервые объединены в необыкновенно романтичном стихотворении, написанном в 1612 г. английским поэтом Джоном Донном, который размышлял: «Почему трава зеленая, а кровь красная? Неужели эти тайны никем не будут постигнуты?»

(или иногда двумя) другим лигандом; обычно это молекулы воды, которые играют важную роль в объединении молекул хлорофилла в стопки за счет образования водородных связей с циклопентаноновым циклом V соседней молекулы хлорофилла (см. схему 5).

Функция хлорофилла в хлоропластах — поглощение фотонов красной части видимой области спектра (около 680–700 нм) и передача энергии возбуждения другим химическим промежуточным веществам по сложной реакционной схеме. В этом процессе участвуют по меньшей мере две фотосистемы: первоначально действует фотосистема II (P680), которая поглощает свет с длиной волны 680 нм, затем фотосистема I (P700). Детали окислительно-восстановительных процессов и пути ферментативных реакций синтеза (темновые реакции), насколько они известны в настоящее время, обсуждаются в учебниках по биохимии и выходят за рамки данной книги. Ион магния, очевидно, выполняет несколько функций: а) он обеспечивает жесткость макроцикла, чтобы энергия не так легко рассеивалась за счет тепловых колебаний; б) он координирует молекулы воды, которые образуют водородные связи между соседними молекулами в стопке, в) таким образом он увеличивает скорость перехода короткоживущего синглетного возбужденного состояния, образующегося первоначально в результате поглощения фотона макроциклом, в соответствующее более долгоживущее триплетное состояние, которое участвует в окислительно-восстановительной цепочке (поскольку она включает систему водородных связей между несколькими отдельными молекулами хлорофилла на расстоянии около 1,500–2,000 нм). Однако пока еще не ясно, почему только магний подходит для этих целей.

Соединение $BePh_2$ (т. пл. 245 °C) можно получить аналогичным способом, используя LiPh или $HgPh_2$. В случае избытка первого реагента образуется $Li[BePh_3]$. Диалкилы бериллия — бесцветные твердые вещества или вязкие жидкости, которые самопроизвольно воспламеняются на воздухе и реагируют с водой со взрывом. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что $BeMe_2$ (как и $MgMe_2$, с. 131) имеет цепочечную структуру, подобную найденной в $BeCl_2$ (с. 118). Однако металлоорганическое соединение лучше описывать с помощью двухэлектронных трехцентровых мостиковых связей с участием групп $\cdot CH_3$ (рис. 5.8), в то время как в $BeCl_2$ мостиковые атомы хлора образуют по две двухэлектронных двухцентровых связи, а в связывании фрагмента Be–Cl–Be участвуют 4 электрона. Каждый атом C имеет координационное число 5 (ср. с образованием связей в боранах, карборанах и т.п., с. 156). При использовании высших алкилов степень полимеризации постепенно уменьшается, и содержащий объемные группы $BeBu^t_2$ мономерен. Как и в случае полимерного $BeCl_2$, добавление сильного лиганда приводит к деполимеризации и в конечном итоге к образованию мономерных аддуктов, например $[BeMe_2(PMe_3)_2]$, $[BeMe_2(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)]$ и т.д. Пиролиз приводит к выделению алкенов и образованию смешанных гидридосоединений различного состава (см. также с. 117).

Гидриды алкилбериллия с более определенной стехиометрией могут быть получены восстановлением $BeBr_2$ с помощью LiH в присутствии BeR_2, например:



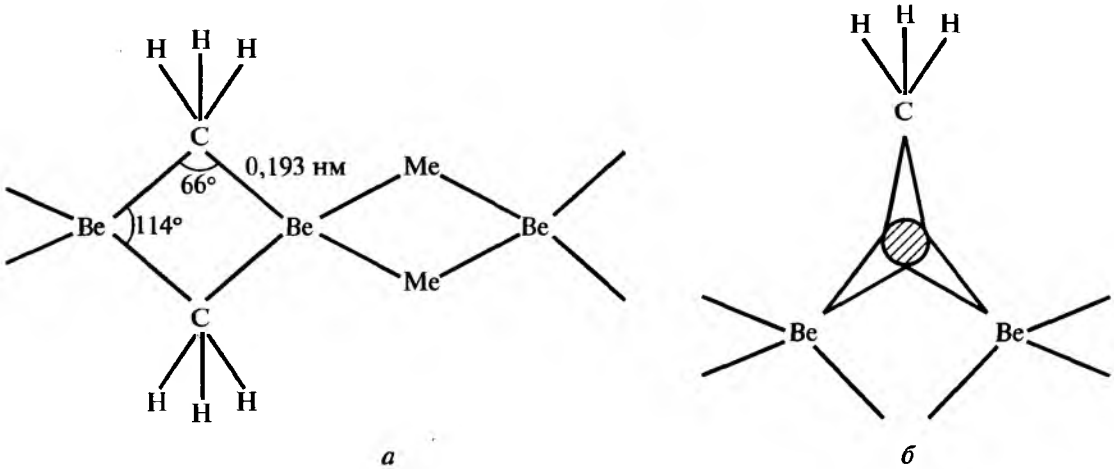
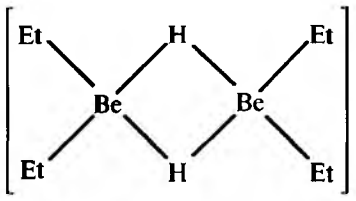
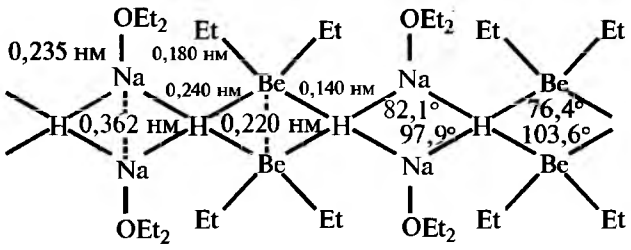


Рис. 5.8. Цепочечная структура $BeMe_2$; показан острый угол у мостиковой метильной группы; расстояние Be···Be равно 0,209 нм, а расстояние между двумя атомами углерода поперек мостика — 0,315 нм (*а*). Схематическое изображение трех орбиталей (sp^3), используемых для образования одной трехцентровой мостиковой связи; такое описание связывания согласуется с острым углом у атома C и близким расположением соседних атомов Be, как указано на рис. *а* (*б*)

Координированные молекулы эфира могут быть замещены третичными аминами. Использование NaH в отстутсвие галогенида дает аналогичный комплекс $Na_2[Me_2BeH_2BeMe_2]$. Соответствующее этильное производное кристаллизуется с 1 моль Et_2O на 1 моль Na, однако эфир можно легко удалить при пониженном давлении. Кристаллическая структура эфирата показана на рис. 5.9 [32]. Она еще раз демонстрирует (ср. с. 105) ошибочность попыток провести четкое разграничение между разными видами связи в твердых веществах; например, считать ли соединение ионным $[Na(OEt_2)]_2^+[Et_2BeH_2BeEt_2]^{2-}$ или полимерным $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$. Так, в структуре, показанной на рис. 5.9, каждый атом бериллия тетраэдрически координирован двумя группами Et и двумя мостиковыми атомами H с образованием фрагмента



Кроме того, каждый атом H имеет тетраэдрическое окружение из двух атомов Be и двух атомов Na, а каждый атом натрия непосредственно связан с одной молекулой Et_2O. Расстояние Be–C равно 0,180 нм, а Be–H — 0,140 нм, что близко к ожидаемым величинам. Расстояние Na–H составляет 0,240 нм, как и в NaH. Расстояние Na···Na равно 0,362 нм, что меньше, чем в металлическом натрии (0,372 нм), но больше, чем в NaH (0,345 нм), где каждый атом Na окружен шестью атомами водорода; расстояние Be···Be составляет 0,220 нм, как в металлическом бериллии. Таким образом, было бы ошибочным считать структуру построенной из изолированных ионов $[Na(OEt_2)]^+$ и $[Et_2BeH_2BeEt_2]^{2-}$; по-видимому, лучше считать это соединение цепочечным полимером $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$, который в проекции на плоскость можно изобразить как



Алкоголяты алкилбериллия (RBeOR′) могут быть получены из BeR_2 разными путями, в том числе алкоголизом с помощью R′OH, присоединением к карбонилам, расщеплением пероксидов R′OOR′ или по реакции перераспределения с соответствующим диалкоголятом $Be(OR')_2$, например:

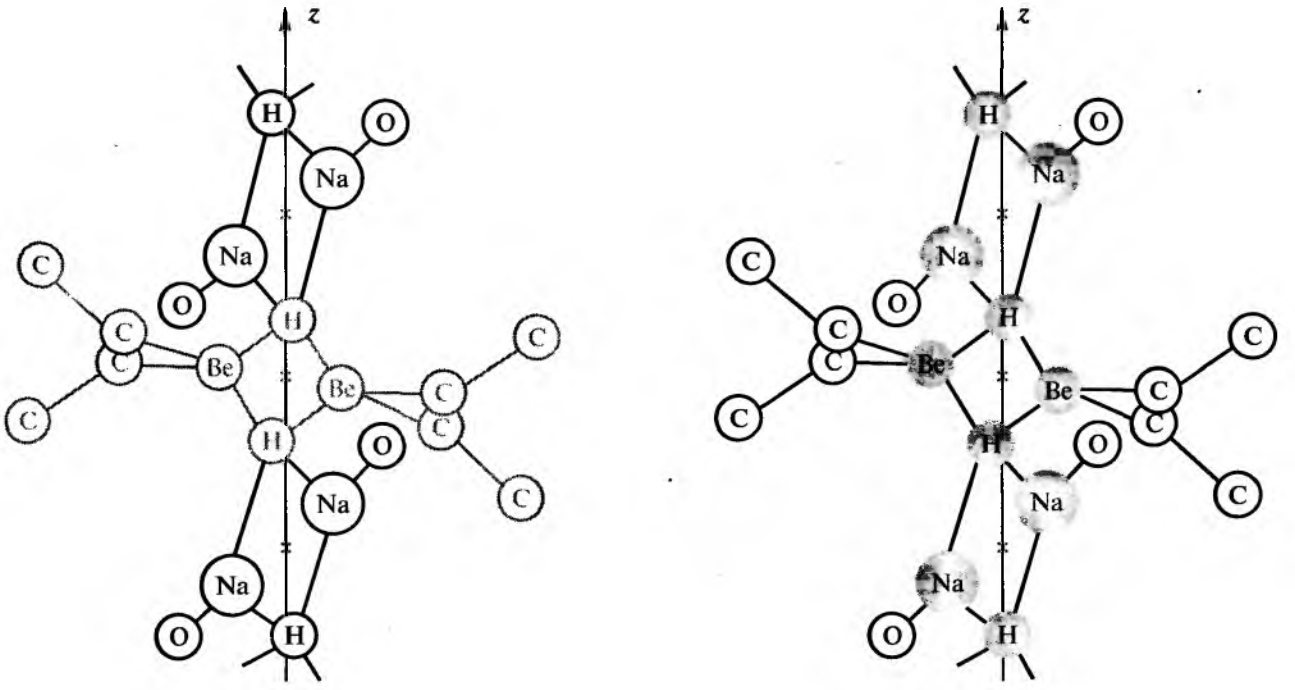
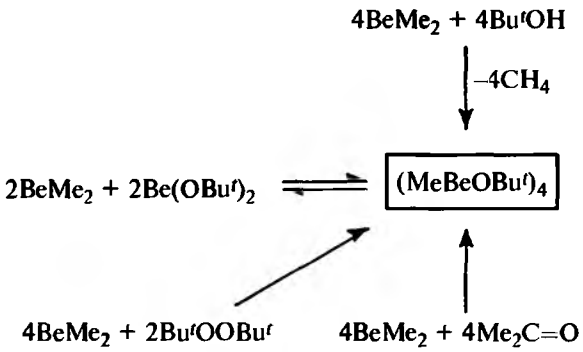
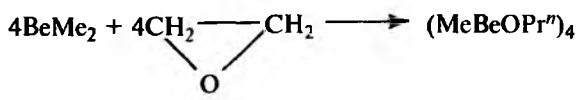


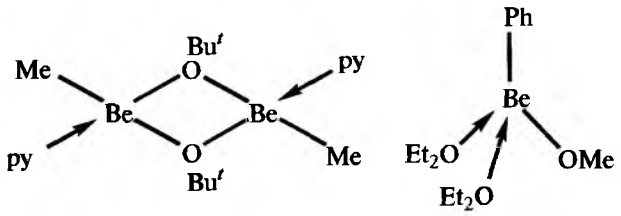
Рис. 5.9. Кристаллическая структура эфирата полимерного гидридодиэтилбериллата натрия $[Et_2ONaHBeEt_2]_n$ (выделены две особенности структуры (см. текст)).



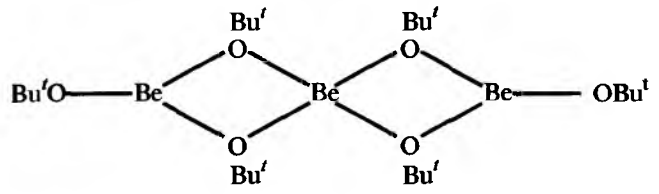
Используют также раскрытие цикла этиленоксида:



Эти соединения часто тетрамерны и, возможно, имеют кубаноподобную структуру, найденную для цинкового аналога $(MeZnOMe)_4$. Алкоголяты метилбериллия $(MeBeOR')_4$ — химически активные легкоплавкие соединения (т. пл. равны 25, 30, 40, 136 и 93 °C для R' = Me, Et, Pr^n, Pr^i и Bu^t соответственно). Объемные заместители могут уменьшить степень олигомеризации, например с образованием тримерного $(EtBeOCEt_3)_3$, а взаимодействие с координирующими растворителями или сильными лигандами приводит к деполимеризации, например с образованием димерного $(MeBeOBu^t \cdot py)_2$ или мономерного $PhBeOMe \cdot 2Et_2O$:



Реакции диалкилов бериллия с избытком спирта приводят к образованию алкоголятов $Be(OR)_2$. Метилат и этилат нерастворимы и, возможно, полимерны, а *трет*-бутилат (т. пл. 112 °C) хорошо растворим в виде тримера в бензоле или гексане. Предположительно, его структура



содержит атомы бериллия с КЧ 3 и 4, что согласуется с двумя сигналами протонов в спектре ЯМР с τ 8,60 и 8,75 и соотношением интенсивностей 2 : 1. (Точно такая же структура была определена методом рентгеноструктурного анализа для «изоэлектронного» линейного тримера $[Be(NMe_2)_2]_3$ [33].)

Бериллий образует ряд циклопентадиенильных комплексов $[Be(\eta^5\text{-}C_5H_5)Y]$, где Y = H, Cl, Br, Me, –C≡CH или BH_4. Все они имеют ожидаемую симметрию C_{5v} (рис. 5.10, *а*). Если *пентагапто*-циклопентадиенильная группа (т. 2, с. 276) предоставляет для связывания пять электронов, то все эти комплексы бериллия являются 8-электронными, что соответствует правилу октета для элементов первого короткого периода [34]. Известно также бис(циклопентадиенильное) соединение (т. пл. 59 °C), впервые полученное Э. Фишером и Г. Гофманном в 1959 г., структура которого не относится к типу ферроцена (т. 2, с. 278). Причина, по-видимому, в том, что для этого валентная оболочка бериллия должна содержать 12 электронов. В действительности комплекс имеет симметрию C_s и формулу $[Be(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$, как показано на рис. 5.10, *б* [35]. В этом соединении σ-связь Be–C значительно короче, чем пять других связей Be–C и наблюдается некоторое различие в расстояниях C–C в σ-связанной циклопентадиенильной группе. Все атомы H находятся в одной плоскости с кольцами, кроме одного — соседнего со связью $Be–C_\sigma$. В свободной молекуле в газовой фазе плоскости двух циклопентадиенильных колец непараллельны, последние расчеты [36] указывают на диэдральный угол между кольцами 117°, расстояния $Be–C_\sigma$ 0,172 нм, $Be–C_\sigma$ 0,187 нм и угол $Be–C_\sigma–H$ 108°.

Известны также пентаметилциклопентадиенильные производные, например $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)BeCl]$, взаимодействие которого с $LiPBu^t_2$ в Et_2O при –78 °C с высоким выходом дает бесцветные кристаллы $[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)BePBu^t_2]$ [37]. Здесь дибутилфосфидо-группа действует как одноэлектронный лиганд, образуя с Be ковалентную связь длиной 0,2083 нм почти перпендикулярно плоскости C_5; угол $P–Be–C_5$(центр) равен 168,3°. Интересно, что расстояние $Be–C_5$(центр) (0,148 нм) заметно короче, чем в $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)BeMe]$ (0,1907 нм), что указывает на более сильное связывание в пентаметильном производном. Так как ядро бериллия имеет спин 3/2, сигнал в спектре ЯМР $^{31}P\{^1H\}$ представляет собой квартет 1 : 1 : 1 : 1 с константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{Be–P}$ 50,0 Гц; это значение на порядок больше, чем соответствующая величина для аддуктов бериллия с двухэлектронными основаниями Льюиса — третичными фосфинами.

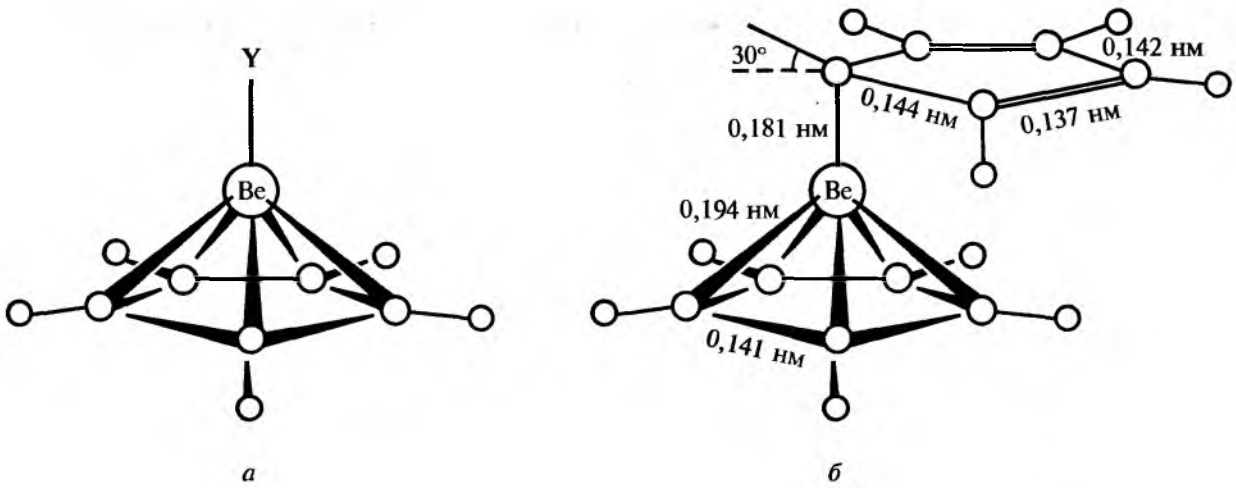


Рис. 5.10. Циклопентадиенильные производные бериллия: *а* — структура $[Be(\eta^5\text{-}C_5H_5)Y]$; *б* — структура $[Be(\eta^1\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_5)]$ при −120 °C (см. текст).

Магний [31]

Диалкилы и диарилы магния, хотя и хорошо известны, но относительно мало изучены по сравнению с реактивами Гриньяра RMgX. Диалкилы (и диарилы) удобно получать реакцией LiR (LiAr) с реактивами Гриньяра или взаимодействием HgR_2 ($HgAr_2$) с металлическим магнием (иногда в присутствии эфира). В промышленных масштабах можно использовать реакцию алкенов с MgH_2 или с магнием в присутствии H_2 при 100 °C и повышенном давлении:

$$LiR + RMgX \xrightarrow{Et_2O} MgR_2 + LiX$$

$$HgR_2 + Mg \xrightarrow{Et_2O} MgR_2 + Hg$$

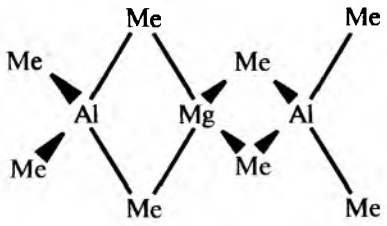
$$2C_2H_4 + H_2 + Mg \xrightarrow[100\ ^\circ C]{\text{давление}} MgEt_2$$

Удобный лабораторный метод — сдвиг равновесия Шленка в растворе Гриньяра (с. 132) добавлением диоксана для осаждения комплекса $MgX_2 \cdot$ diox; это позволяет выделить MgR_2 осторожным удалением растворителя при пониженном давлении:

$$2RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2 \xrightarrow{C_4H_8O_2}$$

$$MgR_2 + MgX_2 \cdot C_4H_8O_2$$

Соединение $MgMe_2$ представляет собой нелетучий полимер, нерастворимый в углеводородах и лишь немного растворимый в эфире. Его структура очень похожа на структуру $BeMe_2$ (с. 128); геометрические параметры таковы: Mg–C 0,224 нм, Mg–C–Mg 75°, C–Mg–C 105°, Mg···Mg 0,272 нм и C···C (поперек мостика) 0,357 нм. Точно такие же мостиковые группы найдены в димерном Al_2Me_6 (с. 246) и в мономерном соединении $Mg(AlMe_4)_2$, которое может быть получено прямой реакцией $MgMe_2$ с Al_2Me_6:



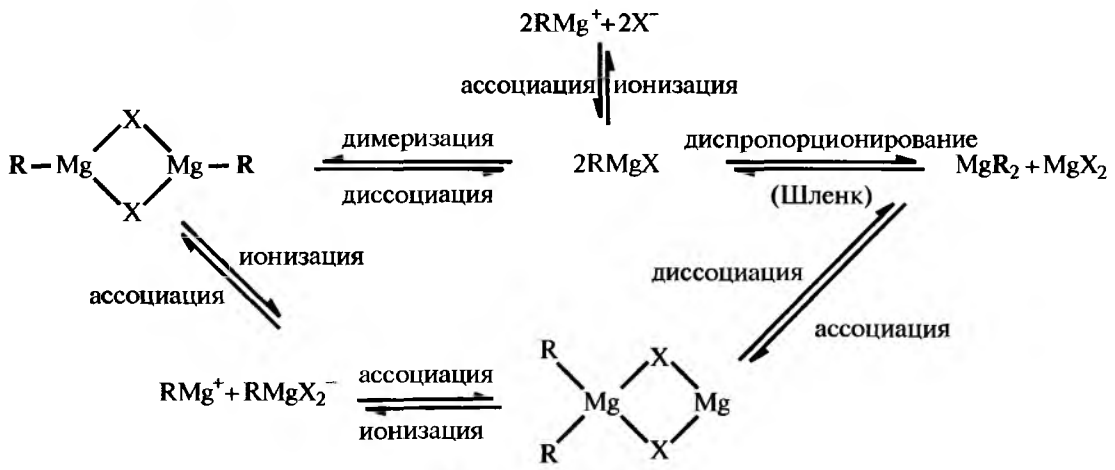
Соединение $MgEt_2$ и более высокие гомологи очень похожи на $MgMe_2$, но они разлагаются при более низкой температуре (175–200 °C вместо ~250 °C), давая соответствующий алкен и MgH_2 по реакции, обратной реакции их получения. Похож на них и $MgPh_2$; он нерастворим в бензоле, растворяется в эфире с образованием мономерного комплекса $MgPh_2 \cdot 2Et_2O$ и разлагается при 280 °C на дифенил (Ph_2) и металлический магний. Подобно $BePh_2$ он реагирует с избытком LiPh с образованием бесцветного комплекса $Li[MgPh_3]$.

Первое соединение магния с силильными заместителями $[Mg(SiMe_3)_2] \cdot (-CH_2OMe)_2$ было выделено в 1977 г. [38]; его получили в виде бесцветных самовоспламеняющихся кристаллов по реакции бис(триметилсилил)ртути с порошком магния в 1,2-диметоксиэтане. Позднее [39] было получено в виде несольватированного кристаллического мономера производное более объемистого бис{трис(триметилсилил)метила} $[Mg\{C(SiMe_3)_3\}_2]$. Это первый пример КЧ 2 для атома магния (линейная координация) в твердом веществе, хотя такая геометрия была найдена ранее методом электронографии в газовой фазе для бис(неопентил)магния [40].

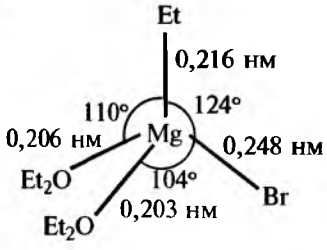
Реактивы Гриньяра — самые важные металлоорганические соединения магния и, вероятно, наиболее широко используемые металлоорганические реагенты благодаря легкости получения и синтетической разносторонности. Несмотря на это, их строение в растворе до последнего времени оставалось неясным [41]. Теперь установлено, что растворы реактивов Гриньяра могут содержать разнообразные химические частицы, находящиеся в подвижном равновесии, положение которого зависит по крайней мере от пяти факторов: 1) пространственного и электронного строения алкильной (или арильной) группы R; 2) природы галогена X (размер, электронодонорные свойства и т.д.); 3) природы растворителя (Et_2O, ТГФ, бензол и т.д.); 4) концентрации; 5) температуры. Наличие тех или иных частиц также зависит от присутствия следов примесей, таких как H_2O или O_2. Если в первом приближении пренебречь сольватацией, то совокупность равновесий в целом можно представить так, как показано на схеме. Таким образом, «мономерный» (сольватированный) RMgX может диспропорционировать на MgR_2 и MgX_2 в соответствии с равновесием Шленка или димеризоваться до $RMgX_2MgR$. И мономер, и димер могут быть ионизованы, а повторная ассоциация может привести к R_2MgX_2Mg. Следует отметить, что мостиками в этих частицах служат только атомы X.

Доказательства существования этих частиц и равновесий между ними были получены методами колебательной спектроскопии, спектроскопии ЯМР, с помощью определения молекулярной массы, а также изучения радиоизотопного обмена с использованием ^{28}Mg, электропроводности и т. д. В некоторых случаях равновесия могут быть смещены кристаллизацией или добавлением комплексообразующего реагента, например диоксана (с. 131) или NEt_3. Недавно были определены кристаллические структуры некоторых аддуктов такого типа (рис. 5.11). Среди них необычен только сольватированный димер $[(EtMg_2Cl_3(OC_4H_8)_3]_2$, который содержит как тригонально-бипирамидальные (КЧ 5), так и октаэдрические (КЧ 6) группировки магния; при этом четыре атома Cl связывают по два атома Mg, а остальные два атома Cl служат тройными мостиками.

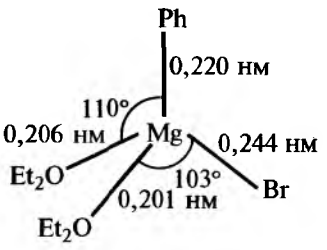
Реактивы Гриньяра, как правило, получают медленным добавлением органического галогенида при интенсивном перемешивании к взвеси магниевых стружек в соответствующем растворителе при полном отсутствии воздуха и влаги. Реакция обычно начинается медленно (после индукционного периода) и может быть инициирована маленьким кристалликом иода, который разрушает защитный слой оксида (гидроксида) на поверхности металла. Реакционная способность RX уменьшается в следующем порядке: I > Br > Cl и алкил > арил. Несмотря на многочисленные исследования, механизм реакции до конца не ясен [42]. Фториды RMgF (R = Me, Et, Bu, Ph) можно синтезировать взаимодействием MgR_2 с мягкими фторирующими агентами, например $BF_3 \cdot OEt_2$, Bu_3SnF или SiF_4 [43]. Границы использования реактивов Гриньяра существенно расширились благодаря недавно разработанному методу получения очень активного магния (восстановлением MgX_2 калием в присутствии KI) [44]. Реактивы Гриньяра широко применяются для синтеза спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, эфиров и амидов; они, вероятно, являются самыми разносторонними реагентами для формирования связей C–C в реакциях с карбанионными (или иногда радикальными [45]) механизмами. Стандартные методики Гриньяра позволяют создавать связи C–N, C–O, C–S (Se, Te) и C–X (см. дополнение 5.5).



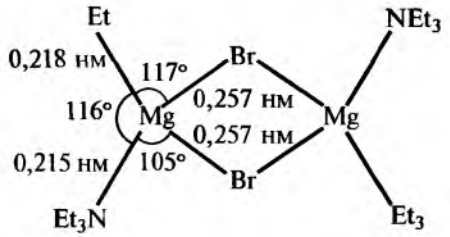
Схематическое представление основных равновесий в растворах реактивов Гриньяра, для простоты сольватация частиц не показана.



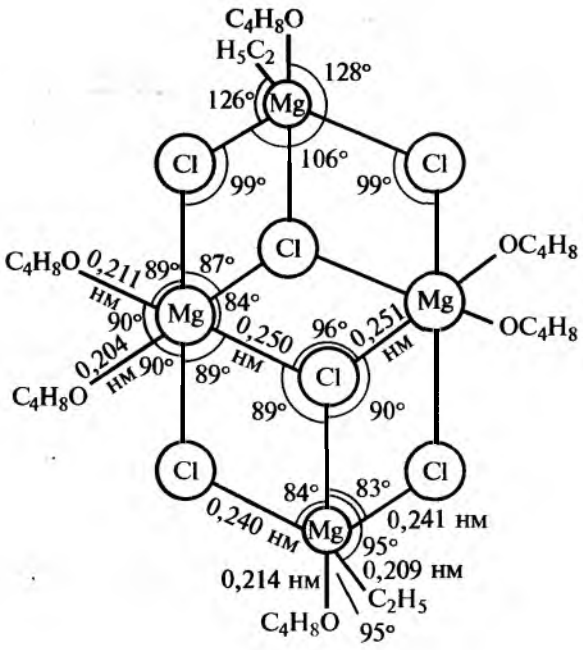
[EtMgBr(OEt$_2$)$_2$]



[PhMgBr(OEt$_2$)$_2$]



[EtMgBr(NEt$_3$)]$_2$



[EtMg$_2$Cl$_3$(OC$_4$H$_8$)$_3$]$_2$

Рис. 5.11. Кристаллические структуры аддуктов реактивов Гриньяра

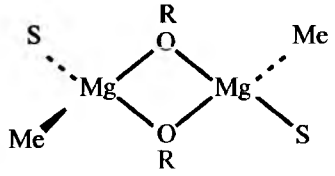
Родственный класс соединений — алкоголяты алкилмагния. Их можно получить взаимодействием MgR_2 со спиртом или кетоном или реакцией металлического магния с соответствующим спиртом и алкилхлоридом в метилциклогексане, например:

$$4MgEt_2 + 4Bu^tOH \longrightarrow (EtMgOBu^t)_4 + 4C_2H_6$$

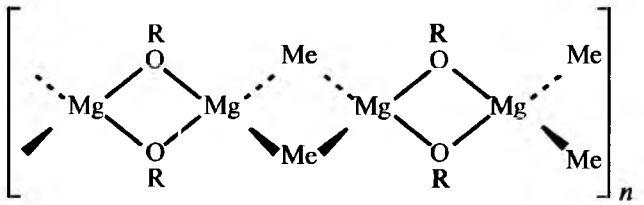
$$2MgMe_2 + 2Ph_2CO \xrightarrow{Et_2O} (MeMgOCMePh_2 \cdot Et_2O)_2$$

$$6Mg + 6Bu^nCl + 3Pr^iOH \longrightarrow (Bu^nMgOPr^i)_3 + 3MgCl_2 + 3C_4H_{10}$$

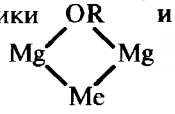
Как и в случае реактивов Гриньяра, строение и степень ассоциации продукта зависят от размеров органических групп, координирующей способности растворителя и т.д. Это хорошо видно на примере MeMgOR (R = Pr^n, Pr^i, Bu^t, CMePh$_2$) в ТГФ, Et$_2$O и бензоле [46]: высокая координирующая способность тетрагидрофурана способствует образованию сольватированных димеров (А), но препятствует образованию как олигомеров (Б) с относительно слабыми метильными мостиками, так и кубаноподобных структур (В) с относительно слабо связанными тройными кислородными мостиками.

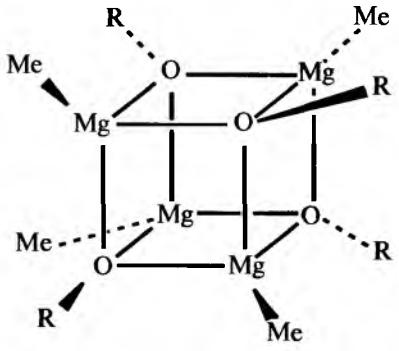


А. Сольватированный димер



Б. Линейный олигомер (возможно образование различных изомеров, включая мостики OR и т.д.)





В. Кубаноподобный тетрамер (несольватированый)

Напротив, в более слабо координирующем растворителе Et$_2$O могут образоваться мостики Me и μ_3-OR, что приводит к линейным олигомерам

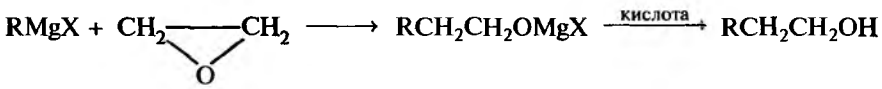
Дополнение 5.5. Применение реактивов Гриньяра в синтетической химии

Виктор Гриньяр (1871–1935) в 1900 г. показал, что магний реагирует с алкилгалогенидами в абсолютном эфире при комнатной температуре с образованием растворимых в эфире магнийорганических соединений. Использование этих реагентов для синтеза кислот, спиртов и углеводородов стало темой его докторской диссертации в университете Лиона в 1901 г., а дальнейшие исследования синтетических возможностей реактивов Гриньяра принесли ему в 1912 г. Нобелевскую премию по химии. В настоящее время область их применения огромна. Необыкновенная разносторонность магнийорганических соединений очевидна из следующего короткого обзора.

С помощью стандартных методик RMgX превращают в ROH, RCH_2OH, RCH_2CH_2OH и практически неограниченное число вторичных и третичных спиртов:

$$RMgX + O_2 \longrightarrow ROOMgX \xrightarrow{RMgX} 2ROMgX \xrightarrow{\text{кислота}} 2ROH$$

$$RMgX + HCHO \longrightarrow RCH_2OMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCH_2OH$$



$$RMgX + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow RCH_2CH_2OMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCH_2CH_2OH$$

$$RMgX + R'CHO \longrightarrow RR'CHOMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RR'CHOH$$

$$RMgX + R'COR'' \longrightarrow RR'R''COMgX \xrightarrow{\text{кислота}} RR'R''COH$$

Подобным методом получают альдегиды и карбоновые кислоты, содержащие на один атом углерода больше, чем R, а также кетоны, амиды и простые эфиры. Реакция всегда протекает в направлении возможной атаки карбаниона на ненасыщенный атом C:

$$RMgX + HC(OEt)_3 \xrightarrow{\text{кислота}} RCH(OEt)_2 \xrightarrow{\text{кислота}} RCHO$$

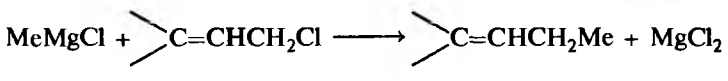
$$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCO_2MgX \xrightarrow{\text{кислота}} RCO_2H$$

$$RMgX + R'CN \longrightarrow [RR'C{=}NMgX] \xrightarrow{\text{кислота}} RR'C{=}O$$

$$RMgX + R'NCO \longrightarrow [RCNR'(OMgX)] \xrightarrow{\text{кислота}} RC(O)NHR'$$

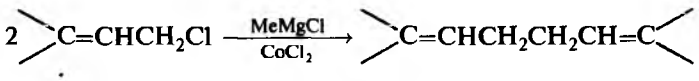
$$RMgX + EtOCOCl \longrightarrow [RC(OEt)Cl(OMgX)] \xrightarrow{\text{кислота}} RCO_2Et$$

Реактивы Гриньяра быстро гидролизуются водой или кислотами с образованием исходного углеводорода RH, но эта реакция редко используется в синтезе. Углеводороды можно также получить нуклеофильным замещением галогенид-иона в активном алкилгалогениде, например:

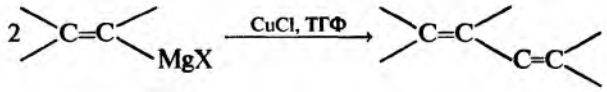


$$MeMgCl + \diagup\!\!\diagdown C{=}CHCH_2Cl \longrightarrow \diagup\!\!\diagdown C{=}CHCH_2Me + MgCl_2$$

Однако одновременно посредством свободнорадикального процесса могут образовываться другие продукты, особенно в присутствии каталитических количеств $CoCl_2$ или CuCl:



$$2\,\diagup\!\!\diagdown C{=}CHCH_2Cl \xrightarrow[CoCl_2]{MeMgCl} \diagup\!\!\diagdown C{=}CHCH_2CH_2CH{=}C\diagdown\!\!\diagup$$



$$2\,\diagup\!\!\diagdown C{=}C\diagdown MgX \xrightarrow{CuCl,\ ТГФ} \diagup\!\!\diagdown C{=}C\diagdown\!\!\diagup C{=}C$$

Дополнение 8.2. Знаменательные даты в химии углерода

1807	Й. Берцелиус разделил соединения на органические и неорганические в соответствии с их происхождением из живой или неживой материи.
1825–1827	В.К. Цейзе синтезировал $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ и родственные соединения; сначала структура этих соединений была неизвестна, позже оказалось, что это были первые металлоорганические соединения.
1828	Виталистическая теория Берцелиуса была оспорена Ф. Вёлером (в возрасте 28 лет), синтезировавшим мочевину $(NH_2)_2CO$ из $NH_4(OCN)$.
1830	Расцвет синтетической органической химии.
1848	Л. Пастер (в возрасте 26 лет) начал работу по изучению оптически активного тартрата натрия-аммония.
1849	Е. Франкланд (в возрасте 24 лет) синтезировал первые алкилы металлов, например $ZnEt_2$,; он также предложил теорию валентности (1852 г.).
1858	Ф. Кекуле предложил структурные формулы органических соединений, кольцевую структуру бензола (1865 г.).
1874	Я. Вант-Гофф (в возрасте 22 лет) предложил модель тетраэдрического 4-координированного атома углерода (см. также сноску на с. 255).
1890	Л. Монд, К. Лангер и Ф. Квинке опубликовали первую работу по карбонилам металлов $[Ni(CO)_4]$.
1891	Э. Ачесон синтезировал карборунд SiC.
1900	В. Гриньяр (в возрасте 29 лет) опубликовал первую статью по синтезу RMgX; за свои работы в 1912 г. получил Нобелевскую премию по химии.
1924	Начало технического использования твердого CO_2 в качестве охлаждающего агента.
1926	Синтезирован C_8K — первое интеркалационное соединение щелочного металла и графита.
1929	А. Кинг и Р. Бёрдж открыли изотопы углерода (^{12}C и ^{13}C) в полосатом спектре C_2, CO и CN (ранее эти изотопы методом масс-спектрометрии обнаружены не были).
1932	Впервые синтезировано интеркалационное соединение галогенида металла ($FeCl_3$) и графита.
1936	В. Бергем и М. Гольдхабер установили, что радиоуглерод $^{14}_6C^*$ является продуктом (n,p)-реакций $^{14}_7N$.
1940	С. Рубен и М. Камен синтезировали существенное количество углерода ^{14}C.
1947–1949	У. Либби разработал метод датирования по ^{14}C (Нобелевская премия по химии 1960 г.).
1952	Выяснена структура ферроцена; расцвет металлоорганической химии (Э. Фишер и Дж. Уилкинсон получили Нобелевскую премию по химии 1973 г.).
1953	Получение первых искусственных алмазов (концерн «АСЕА», Швеция). Коммерческое производство налажено фирмой «Дженерал Электрик» (США) в 1955 г.
1955	К. Циглер и Дж. Натта разработали метод стереорегулярной каталитической полимеризации этилена и пропилена (ученые разделили Нобелевскую премию 1963 г.).
1956	Х. Лонге-Хиггинс и Л. Оргел предсказали существование комплексов переходных металлов с бутадиеном за три года до того, как они были впервые синтезированы.
1960	Впервые обнаружены π-аллильные комплексы металлов.
1961	Химиками и физиками всего мира в качестве эталона атомной массы принято, что масса $^{12}C = 12$ а.е.м.
1964	У. Липском с сотрудниками установил существование 6-координированного углерода в карборанах (Нобелевская премия 1976 г. за работы по изучению строения и природы связывания в боранах).
1965	Ф. Филд и М. Мансон масс-спектрометрически наблюдали ион CH_5^+; исследование гиперкоординированного углерода получило развитие в работах Дж. Ола и др.
1966	В лаборатории Дж. Уилкинсона впервые синтезированы комплексы CS_2 типа $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$.
1971	Налажено производство фурье-спектрометров ЯМР ^{13}C; впервые сигнал ЯМР ^{13}C зарегистрировали П. Лотебур и К. Холм (1957 г.).
1976	В. Альбано, П. Чини и др. установили, что углерод в $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ является 8-координированным (кубическая координация С в структурном типе антифлюорита (Be_2C) известна с 1948 г.).
1985	Открытие молекул C_{60} и C_{70} (фуллеренов) Х. Крото, Р. Смолли с сотр.
1989	Широкомасштабный синтез C_{60} и C_{70} Д. Хафманном и В. Кретшмером.
1994	Присуждение Нобелевской премии Дж. Ола за вклад в химию карбокатионов.
1996	Присуждение Нобелевской премии Р. Кёрлу, Х. Крото, и Р. Смолли за открытие фуллеренов.

Алмазы находят в древних вулканических трубках, расположенных в сравнительно рыхлой горной породе темного цвета, получившей название «голубая земля» или «кимберлит» (от южноафриканского города Кимберли, где в 1870 г. впервые были открыты алмазные трубки). Алмазы также были обнаружены в золотоносном песке и морских террасах, куда они заносились в течение геологических эпох в результате выветривания и эрозии трубок. Вопрос о происхождении алмазов до сих пор не ясен и интенсивно исследуется. Содержание алмазов в типичной кимберлитовой трубке чрезвычайно низкое (около одной пятнадцатимиллионной). Минерал должен быть механически выделен путем дробления и промывки, с последующим пропусканием отобранного материала по

Дополнение 8.3. Производство и применение графита [2]

Дефицит природного графита в мире особенно ощутим в Северной Америке и Европе, что и обусловило резкий рост цен на него. В 1988 г. мировое производство составляло 649 килотонн и распределялось следующим образом: Китай — 200, Южная Корея — 108, бывший Советский Союз — 84, Индия — 52, Мексика — 42, Бразилия — 32, Северная Корея — 25, Чехословакия — 25, другие страны — 81 кт.

В США в 1989 г. было использовано 37 кт натурального графита, почти весь импортный; в дополнение к этому было произведено еще более 300 кт графита. Природный графит используется в качестве огнеупорного строительного материала (27%), смазки (17%), в литейном производстве (14%), при изготовлении тормозных колодок (12%), карандашей (5,3%), тиглей, химической посуды, пробок, втулок и наконечников (4%) и т.д.

Масштабное производство искусственного графита впервые было осуществлено в 1896 г. Э. Ачесоном. В этом процессе кокс нагревался с силикагелем при ~2500 °C в течение 25–35 часов:

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{-2CO} \{SiC\} \xrightarrow{2500\,^\circ C} Si(г) + C(графит)$$

В настоящее время в США годовое производство искусственного графита превышает 300 кт (1989 г.), он применяется в основном для изготовления электродов, тиглей и сосудов, различных форм ручной работы; в специальных случаях графит используется в щетках моторов, для контактов и в качестве различных огнеупоров.

Растет производство углеродного волокна. Объем мирового производства волокна в 1990 г. составлял приблизительно 6 млн кг в год. Обычно используют два основных метода получения углеродного волокна: окислительное термическое разложение (термолиз) полиакрилонитриловых волокон при 200–300 °C под натяжением или термолиз черной смолы (нефтяного пека) при 370 °C с последующим продавливанием через фильеру и вытягиванием для получения нитей, которые затем постепенно прогреваются до 2500 °C в сухом воздухе. Графит сверхвысокой чистоты производится в значительном количестве для использования в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Углеродные «усы», выращенные из графита высокой чистоты, находят все возрастающее применение в композитах высокой прочности. «Усы» получают в углеродной дуге при 3600 °C и давлении аргона 90 атм; их максимальная длина ~50 мм, а средний диаметр 5 мкм.

ремням в смазке, к которой алмазы прилипают. Трудность добычи отчасти объясняет очень высокую стоимость алмазов как драгоценных камней, которые почти в миллион раз дороже природного графита[2]. Объемы мирового производства значительно изменились на протяжении последних десятилетий (см. дополнение 8.4.).

Три другие формы углерода — кокс, сажа и активированный уголь — производятся в огромных масштабах и широко используются в промышленности. Краткий обзор производства и применения этих форм дан в дополнении 8.5.

Углерод в природе встречается не только в виде простого вещества, но и в виде угля и нефти, а также карбонатов более электроположительных элементов (например, 1-й группы, с. 92, 2-й группы, с. 111–112, 123).

Огромное количество углерода содержится в виде угля, известняка, мела, доломита и других отложений. При этом часть углерода находится в динамическом равновесии, обусловленном протеканием естественных процессов, составляющих так называемый углеродный цикл. Различные источники углерода и перенос его из одной углеродсодержащей формы в другие продемонстрированы на рис. 8.1, из которого наглядно видно, что существуют два разных цикла — один на земле, другой на море, — которые динамически связаны между собой через атмосферу.

На атмосферный CO_2 ($\sim 6{,}7 \cdot 10^{11}$ т) приходится всего 0,003% от углерода в земной коре ($\sim 2 \cdot 10^{16}$ т). Углекислый газ быстро циркулирует через биосферу: его поглощают из воздуха растения в процессе фотосинтеза, а поступает он в воздух в результате дыхания живых организмов и разложения погибших организмов. Он также образуется в результате деятельности человека, особенно при сжигании ископаемого топлива для выработки энергии и при обжиге известняка. В последние годы эти виды деятельности достигли таких масштабов, что даже стали вызывать озабоченность. Приблизительно такой же (количественно) обмен CO_2 идет между атмосферой и водами океана; время пребывания CO_2 в атмосфере составляет ~10–15 лет (по результатам измерений ^{14}C).

Считается, что рост концентрации атмосферного CO_2 угрожает возникновением «парникового эффекта»: тепловое излучение от поверхности Земли оказывается в «ловушке» вследствие поглощения в ИК области молекул CO_2. В результате температура повышается. Действительно, газы, создающие «парниковый эффект», особенно водяной пар и углекислый газ, имеют решающее значение в регуляции температуры поверхности Земли и ат-

[2] *Вес* алмазов обычно приводится в каратах (1 карат = 0,200 г); эта единица отличается от каратов, используемых для описания *качества* золота (т. 2, с. 499).

Дополнение 8.4. Производство и применение алмазов [2, 2а]

Драгоценные камни алмазы ценились на Востоке еще более 2000 лет назад. В Европе они появились и получили признание значительно позже. Индия и Борнео были единственными источниками алмазов вплоть до их открытия в Бразилии в 1729 г. В Южной Африке они были найдены в аллювиальных отложениях в 1867 г., а первая кимберлитовая трубка была обнаружена в 1870 г., что повлекло за собой череду драматических событий. В первой половине XX в. было сделано немало находок, имевших большое экономическое значение: наиболее значительные — в Танзании, где вслед за открытием огромной трубки Вильямсона (по сей день самой большой из известных в мире, площадью 1,4 км^2) в 1940 г. началось широкомасштабное производство алмазов. В течение 1950-х гг. на Африку приходилось 99% мировой добычи алмазов. Но затем после открытия алмазных месторождений в Сибири и первой кимберлитовой трубки в Якутии в 1948 г. крупнейшим производителем стал СССР. В течение последующего десятилетия было открыто более 20 трубок. Они располагались в бассейне реки Вилюй в 4000 км к востоку от Урала; Сибирь стала крупнейшим производителем как ювелирных, так и технических алмазов. Однако развитие круглогодичной добычи алмазов в условиях Сибири встретилось с серьезными проблемами. В настоящее время производство алмазов в России расширилось за счет новых месторождений на Урале, недалеко от Свердловска. После 1978 г. впечатляющие находки кимберлитовых трубок были также сделаны на северо-западе Австралии; в настоящее время в этом районе ведется крупнейшее в мире производство технических алмазов.

Алмаз — самый твердый и прочный из всех минералов; и эти качества в сочетании с блеском, обусловленным прозрачностью и высоким показателем преломления, делают алмаз самым дорогим из всех драгоценных камней. Самый крупный природный алмаз «Каллинан» был найден 25 января 1905 г. Он весил 3106 каратов (621,2 г), размеры его составляли ~10×6,5×5 см (размер сжатого мужского кулака). Другие знаменитые камни весили 100–800 каратов, однако образцы весом более 50 каратов встречаются очень редко. Большинство природных алмазов по качеству могут быть отнесены к техническим, а не к драгоценным камням. Они используются в инструментах для гравировки или вырезания, в хирургических ножах, как точечные опоры и фильеры при изготовлении проволоки, а также как промышленные абразивы для шлифовки, полировки и огранки драгоценных камней. Кроме того они находят применение как термисторы и детекторы радиации, как оптические стекла для лазеров и т.д.

С конца 1950-х гг. к поставкам натуральных технических алмазов все больше добавлялись алмазы, синтезированные при высоких давлениях и температурах (см. с. 264). В настоящее время этим способом обеспечивается 90% всех технических алмазов. Цена такого алмазного песка сравнительно низкая, более крупные кристаллы (с ребром 0,3–1 мм) ценятся дороже. Объем мирового производства в 1990 г. приближался к 300 т (500 мегакаратов). Концерн «Сумитомо Электрик» (Япония) начал промышленное производство алмазов величиной до 2 каратов (до 8 мм в длину). На фирме «Де Бирс» (Южно-Африканская республика) были созданы монокристаллы длиной до 17 мм. Такие алмазы, бледно-желтые из-за включений азота, используются в электронной промышленности для теплоотвода из-за очень высокой теплопроводности алмаза. Синтетические камни проходят механическую обработку и обрезаются лазером до размеров приблизительно 3×3×1 мм. Синтетические технические алмазы производятся в 16 странах, основные производители — США, Япония, Китай и Россия.

Потрясающие результаты дает развивающаяся технология тонких синтетических алмазных пленок большой площади. Такие пленки могут использоваться для теплоотвода в электронных устройствах, а будучи скреплены с недорогой неалмазной поверхностью, могут обеспечивать материалу непревзойденную твердость, прочность на износ и химическую инертность, характерные для алмаза, но при значительно более низкой цене. Пленки производятся химическим осаждением из газовой фазы метастабильного алмаза при 1000 °С и низком давлении (50 мбар); в этом методе важно одновременное присутствие плазмы атомарного водорода для предотвращения конкурентного процесса отложения графита из паров органических соединений (см. с. 264).

мосферы. В отсутствие этих газов средняя температура поверхности была бы −18 °С вместо реального значения +15 °С, и Земля была бы замерзшей безжизненной планетой. Однако продолжающийся рост концентрации CO_2 и других газов (например, CH_4, N_2O, фреонов и O_3) в атмосфере вызывает опасение, что температура воздуха будет повышаться и дальше. Надежное прогнозирование и компьютерное моделирование этих процессов чрезвычайно затруднительно из-за большого числа взаимозависимых параметров [5]. По наиболее надежной оценке рост температуры из-за «парникового эффекта» составит 1,5 ± 1,0 °С, а вызванный им подъем воды мирового океана в среднем 20 ± 14 см к 2030 г. Однако даже эти прогнозы основываются на предположении, что никаких других независимых значимых изменений не произойдет. По наиболее глубоким аналитическим заключениям, учитывающим совокупность противоположно направленных эффектов, изменение уровня мирового океана не превысит в XXI веке ± 10 см.

Возрастание концентрации CO_2 вызывает озабоченность в связи с возможным снижением pH поверхностных вод океана, что вызовет, в свою очередь, частичное растворение $CaCO_3$. Этот процесс может привести к гибельным последствиям для подводного мира. В настоящее время в официальных кругах такие глобальные катастрофы в расчет не принимаются. Однако в последние десятилетия заметные изменения в углеродном цикле несомненны. Наиболее разумный курс состоит в

Дополнение 8.5. Производство и применение кокса, сажи и активированного угля

Высокотемпературное коксование (карбонизация) угля приводит к образованию металлургического кокса — формы угля с низким содержанием графита. Большая часть кокса (92%) используется в доменных печах при выплавке чугуна (т. 2, с. 402). Мировое производство кокса составляет ~400 млн т в год, причем в основном оно сосредоточено в индустриальных странах. Сажа (угольная чернь) производится в огромных количествах неполным сжиганием жидких углеводородов или природного газа. Мировое производство в 1992 г. составило ~7 млн т. Частицы сажи чрезвычайно малы (0,02–0,30 мкм). В основном (90%) она используется в резиновой промышленности для повышения прочности и жесткости резины. На колесо легкового автомобиля требуется 3 кг сажи, а на колесо грузовика ~9 кг. Однако, как именно сажа влияет на качество резины, пока еще до конца не ясно. Сажа также используется в качестве красителя в пластмассах (4,4%), в типографских (3,6%) и в художественных (0,7%) красках.

Активированный уголь, имеющий достаточно узкие области применения, производится в сравнительно небольшом объеме. Мировое производство в 1990 г. составило ~400 килотонн (США — 146, Западная Европа — 108, Япония — 72 кт). Основное достоинство активированного угля — его огромная удельная поверхность, величина которой обычно находится в диапазоне 300–2000 $м^2/г$. Получение активированного угля может осуществляться либо химическим путем, либо в результате обработки газом. При химической активации углеродсодержащие материалы (опилки, торф и т.п.) пропитываются или смешиваются с веществами, которые при нагревании до 500–900 °C окисляют и дегидратируют органический субстрат, например с щелочами, карбонатами или сульфатами щелочных или щелочноземельных металлов, хлоридами щелочноземельных металлов, $ZnCl_2$, H_2SO_4 или H_3PO_4. В случае активации газом углеродсодержащие материалы нагреваются до невысокой температуры на воздухе или обрабатываются паром, CO_2 или отходящим газом при высокой температуре (800–1000 °C).

Активированный уголь широко используется при производстве сахара как обесцвечивающее средство; на это расходуется около 20% выпускаемого активированного угля. Аналогичным образом он используется для очистки химических веществ и газов (в том числе воздуха) — 15%. На очистку воды и сточных вод расходуется 50% активированного угля. Он находит также каталитическое применение в процессах окисления воздухом в водных растворах Fe^{II}, $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[As^{III}O_3]^{3-}$ или $[N^{III}O_2]^-$, в производстве $COCl_2$ из CO и Cl_2, SO_2Cl_2 из SO_2 и Cl_2.

сохранении ресурсов, повышении эффективности их использования и, следовательно, уменьшении расточительности при одновременном сборе надежных данных об объемах разных источников углерода и скоростях переноса между ними [6].

8.2.2. Аллотропные формы

Углерод может существовать по крайней мере в шести кристаллических формах, не считая недавно синтезированных фуллеренов, описанных в разд. 8.2.4. Это α- и β-графит, алмаз, лонсдейлит (гексагональный алмаз), чаоит и углерод(VI). При нормальных температуре и давлении наиболее термодинамически устойчив α-графит (гексагональный). Модификации различаются либо по координационному окружению атомов углерода, либо по порядку расположения слоев в кристалле. Эти различия оказывают существенное влияние и на физические, и на химические свойства углерода.

Атомы углерода в графите образуют плоские гексагональные слои (рис. 8.2).

В обычном α-графите слои чередуются в порядке ···ABAB···, причем атомы углерода в слоях через один расположены друг над другом. В β-графите слои располагаются в порядке ···ABCABC···. В обеих формах расстояние C–C внутри слоя равно 0,1415 нм, расстояние между слоями значительно больше — 0,3354 нм. Эти две формы переходят друг в друга при растирании (α→β) или при нагревании выше 1025 °C (β→α). Частичное превращение приводит к увеличению среднего расстояния между слоями; оно достигает максимума в 0,344 нм в турбостратическом графите, в котором чередование слоев носит случайный характер. Разница энтальпий образования α- и β-форм составляет всего $0{,}59 \pm 0{,}17$ кДж · $моль^{-1}$.

В алмазе каждый атом C тетраэдрически окружен четырьмя равноудаленными соседними атомами C с межатомным расстоянием 0,15445 нм; тетраэдры образуют кубическую элементарную ячейку с параметром $a_0 = 0{,}35668$ нм (рис. 8.3).

Следует обратить внимание, что хотя структура алмаза в целом не является плотнейшей упаковкой, она построена из двух взаимопроникающих гранецентрированных кубических решеток, сдвинутых вдоль объемной диагонали ячейки на четверть ее длины. Почти все встречающиеся в природе алмазы (~98%) имеют такую структуру, но содержат также небольшое количество атомов азота (0,05–0,25%), входящих в «пластиночки» приблизительного состава C_3N (тип Ia) или, что крайне редко (~1%), рассеянных по объему кристалла (тип Iб). Совсем немного природных алмазов практически не содержит атомов N (тип IIa) и лишь малая часть таких камней (включая особо ценные голубые алмазы, тип IIб) содержит Al. Алмаз ис-

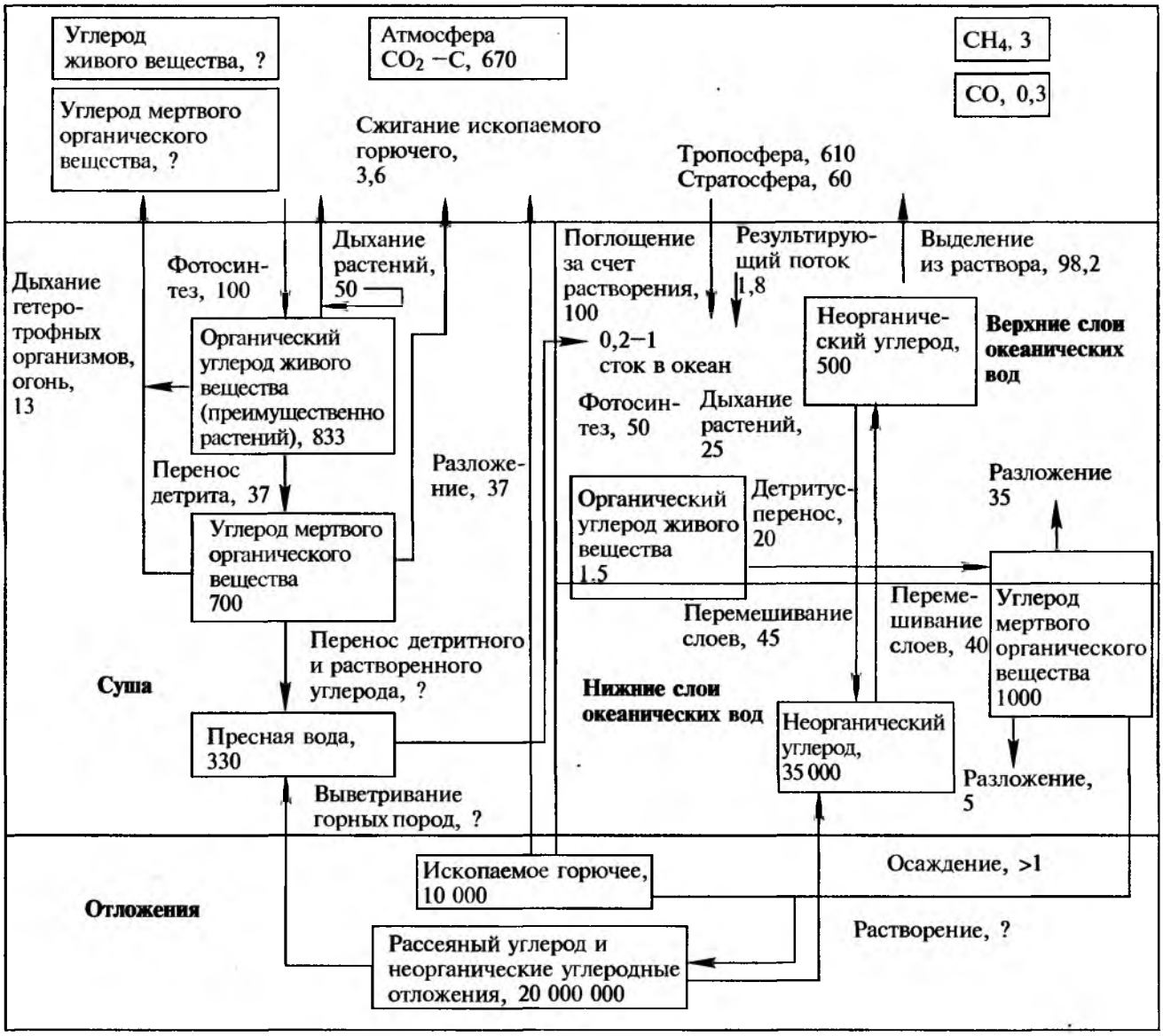


Рис. 8.1. Схема общего углеродного цикла (круговорот углерода). Вопросительными знаками отмечено отсутствие количественных оценок. Цифры приведены в млрд т в пересчете на содержащийся углерод, однако оценки из разных источников иногда расходятся в три и более раз. Схема основана на диаграмме, приведенной в работе [3], с включением более поздних данных

ключительно редкой гексагональной модификации — лонсдейлит — был впервые обнаружен в метеоритном кратера Каньон Дьявола (Аризона) в 1967 г.: каждый атом С в нем имеет тетраэдрическую координацию, но тетраэдры образуют гексагональную решетку, подобную решетке вюрцита (т. 2, с. 531), а не кубическую решетку типа сфалерита (т. 2, с. 531), как в обычном алмазе. Лонсдейлит можно получить из монокристалла α-графита при комнатной температуре статическим сжатием вдоль оси c; для стабилизации он должен быть, однако, нагрет до 1000 °С под давлением (параметры решетки: $a_0 = 0{,}252$ нм, $c_0 = 0{,}412$ нм, $d_{набл} = 3{,}3$ г · см$^{-3}$, $d_{расч} = 3{,}51$ г · см$^{-3}$).

Две другие кристаллические формы углерода были открыты недавно. Чаоит, новая аллотропная модификация белого цвета, была впервые обнаружена в 1968 г. в графитовом гнейсе, сплавленном под ударом (Исполинский кратер, Бавария). Чаоит может быть получен искусственно в виде белых дендритов гексагональной симметрии путем возгонки пирографита в условиях свободного испарения при температуре выше ~2000 °С и низком давлении (~10^{-4} мм рт. ст.). Кристаллы имеют 0,5 мкм в толщину и 5–10 мкм в длину; параметры ячейки $a_0 = 0{,}8945$ нм, $c_0 = 1{,}4071$ нм, $d_{расч} = 3{,}43$ г · см$^{-3}$. Наконец, в 1972 г. вместе с чаоитом была получена новая аллотропная форма

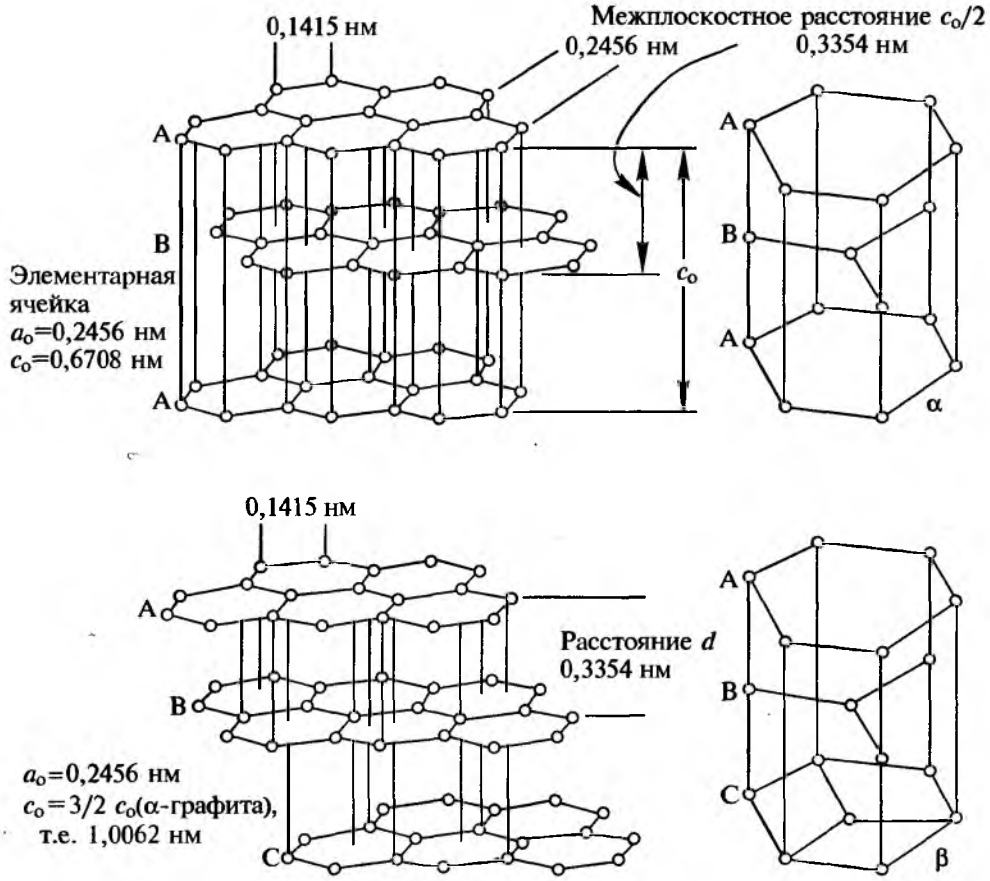


Рис. 8.2. Структуры α-(гексагональной) и β-(ромбоэдрической) форм графита

углерода — гексагональный углерод(VI). Он был получен при нагревании графита до ~2300 °C под действием электрического тока или облучения. Процесс осуществляли в атмосфере аргона при практически любом давлении в диапазоне от 10^{-4} мм рт. ст. до 1 атм; лазерное облучение было даже более эффективно (параметры кристаллов $a_0 = 0{,}533$ нм, $c_0 = 1{,}22$ нм, $d > 2{,}9$ г · см$^{-3}$). Структуры чаоита и углерода(VI) еще до конца не изучены; полагают, что они включают цепочки типа карбина –C≡C–C≡C– [7]. Обе эти модификации значительно более устойчивы к окислению и восстановлению, чем графит, по свойствам они ближе к алмазу. В настоящее время существует предположение, что в диапазоне от условий существования стабильного графита до его температуры плавления существует последовательность по крайней мере из шести стабильных аллотропных форм карбина.

В следующих разделах показано, как различие в структурах графита и алмаза отражается на их физических и химических свойствах.

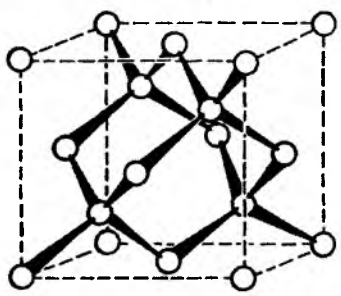


Рис. 8.3. Структура алмаза, демонстрирующая тетраэдрическую координацию атомов C; пунктирными линиями обозначена кубическая элементарная ячейка, содержащая 8 атомов углерода

8.2.3. Атомные и физические свойства

Углерод в основном существует в виде изотопа ^{12}C, но есть и небольшое количество изотопа ^{13}C. Концентрация ^{13}C меняется от 0,99 до 1,15% в зависимости от происхождения углеродсодержащего образца. Обычно она составляет 1,10%, что приводит к атомному весу «нормального» углерода 12,0107(8). Как и протон, ядро атома ^{13}C имеет спиновое квантовое число $I = {}^1/_2$. Это обстоятельство позволяет использовать ^{13}C в ЯМР фурье-

спектроскопии, которая особенно интенсивно развивалась в течение последних 30 лет. Помимо ^{12}C и ^{13}C атмосферный диоксид углерода содержит $1{,}2 \cdot 10^{-10}$% радиоактивного ^{14}C, который образуется в результате взаимодействия нейтронов космического излучения с ядрами азота: $^{14}_{7}N(n,p)^{14}_{6}C$. Распад ^{14}C сопровождается β-излучением ($E_{макс}$ = = 0,156 МэВ, $E_{средн}$ = 0,049 МэВ); период полураспада ^{14}C 5715 ± 30 лет [9]. Этот период достаточно велик, чтобы в биосфере устанавливалась стационарная концентрация. Поэтому в период жизни растений и животных содержание ^{14}C составляет $1{,}2 \cdot 10^{-10}$% от всего углерода, находящегося в данном организме, что соответствует уровню активности 15,3 распадов в минуту на 1 г углерода. Однако после гибели организма динамический взаимообмен со средой прекращается, и концентрация ^{14}C экспоненциально уменьшается. На этой основе У. Либби разработал метод радиоуглеродного определения возраста образца, за что был удостоен Нобелевской премии по химии в 1960 г. Этот метод особенно ценен для определения возраста археологических находок [10]. (В современном варианте определение концентрации радиоуглерода ^{14}C осуществляется непосредственно в масс-спектрометре.) Предел определяемого возраста около 50 000 лет, так как к этому времени активность ^{14}C падает до ~0,2% от начального значения и оказывается сравнимой с уровнем фона. Углерод ^{14}C также очень удобен в качестве радиоактивной метки для исследования механизмов реакций — для этого используются меченые соединения. Многие такие соединения, особенно органические, доступны в виде готовых реактивов (с. 291).

Углерод — шестой элемент периодической системы, его электронная конфигурация в основном состоянии $[He]2s^2 2p^2$. Первые четыре энергии ионизации равны 1086,5, 2352,6, 4620,5 и 6222,7 кДж · моль$^{-1}$, что значительно выше, чем у других элементов той же 14-й группы: Si, Ge, Sn и Pb (с. 351). Значения энергии возбуждения атома C из основного состояния до различных нижних электронных уровней, которые важны для теории валентности, установлены достаточно надежно; эти данные приведены в таблице:

Конфигурация	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^2$
Символ терма	^3P	^1D	^1S
Энергия, кДж · моль$^{-1}$	0,000	121,5	258,2
Конфигурация	$2s^1 2p^3$	$2s^1 2p^3$	
Символ терма	$^5S^\circ$	$^5S_{\text{валентное состояние}}$	
Энергия, кДж · моль$^{-1}$	402,3	~632	

Все эти состояния можно наблюдать экспериментально, кроме уровня $^5S_{\text{валентное состояние}}$, являющегося расчетным для гипотетического состояния атома углерода с четырьмя неспаренными электронными спинами; это состояние недоступно для экспериментального наблюдения, но его введение иногда полезно при обсуждении энергий связи и теории ковалентных связей.

Электроотрицательность углерода равна 2,5, что достаточно близко к соответствующим значениям для других членов той же группы (1,8–1,9) и ряда других элементов: B, As (2,0); H, P (2,1); Se (2,4); S, I (2,5); многие переходные металлы второго и третьего рядов также имеют электроотрицательность в интервале 1,9–2,4.

Половина межатомного расстояния в алмазе может рассматриваться как ковалентный радиус «односвязанного» атома C, т.е. r(C) = 0,0772 нм. Соответствующие значения для «радиуса» C в двойной и тройной связи обычно принимаются 0,0667 и 0,0603 нм, хотя возможны различия, обусловленные особенностями связывания и природой атома, участвующего во взаимодействии (см. также с. 274, 276). Несмотря на некоторые расхождения, закономерность достаточно ясна: чем меньше координационное число атома углерода и чем выше формальный порядок связи в молекуле, тем меньше ковалентный радиус атома C.

В таблице 8.1 дано сравнение некоторые свойства α-графита и алмаза.

Как и следовало ожидать, исходя из структуры, плотность графита ниже, чем алмаза, и многие его свойства проявляют заметную анизотропию. Он легко скалывается вдоль базальной плоскости, чем и объясняется его слоистость и мягкость. Использование графита в качестве смазочного материала связано, однако, не столько со слабым взаимодействием между слоями на атомном уровне, сколько с наличием адсорбированных газов: коэффициент трения графита возрастает в пять раз на больших высотах и в восемь раз в вакууме. В отличие от графита алмаз можно расколоть во многих направлениях, что позволяет делать огранку бриллиантов. Но алмаз чрезвычайно тверд и нелетуч благодаря прочным C–C-связям в кристалле. Интересно отметить, что среди всех известных веществ алмаз отличается самой высокой теплопроводностью (в 5 раз выше, чем у меди). По этой причине алмазные резцы не перегреваются. Кроме того, алмаз имеет один из самых низких коэффициентов термического расширения: $1{,}06 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре.

Таблица 8.1. Некоторые свойства α-графита и алмаза

Свойство	α-Графит	Алмаз
Плотность, г · см$^{-3}$	2,266 (идеальный), меняется от 2,23 (нефтяной кокс) до 1,48 (активированный уголь)	3,514
Твердость по Моосу	< 1	10
Т. пл., K	4100 ± 100 (при 9 кБар)	4100 ± 200 (при 125 кБар)
$\Delta H_{субл}$, кДж · моль$^{-1}$	715 [a]	~710 [a]
Показатель преломления n (546 нм)	2,15 (вдоль базальной плоскости) 1,81 (по оси c)	2,41
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	—	~580
Удельное сопротивление ρ, Ом · см	(0,4–5,0) · 10^{-4} (вдоль базальной плоскости) 0,2–1,0 (вдоль оси c)	10^{14}–10^{16}
$\Delta H_{гор}$, кДж · моль$^{-1}$	393,51	395,41
$\Delta H_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	0,00 (стандартное состояние)	1,90

[a] Сублимация до одноатомного C(г).

Оптические и электрические свойства двух форм углерода также отражают различия в их структурах. Графит — черный, хорошо отражает свет, полуметалл. Сопротивление вдоль плоскости слоев равно 10^{-4} Ом · см, а вдоль оси c оно выше в ~5000 раз. Алмаз, напротив, прозрачен, имеет высокий показатель преломления, ширина запрещенной зоны ~580 кДж · моль$^{-1}$, так что электропроводность пренебрежимо мала; удельное сопротивление алмаза равно приблизительно10^{14}–10^{16} Ом · см. Другие свойства и промышленное применение алмаза можно найти в книге [11].

Как видно из сравнения теплот сгорания, α-графит устойчивее, чем алмаз, при комнатной температуре, теплота перехода составляет 1,9 кДж · моль$^{-1}$. Однако, поскольку молярный объем алмаза (3,418 см^3) значительно меньше молярного объема графита (5,301 см^3), синтез алмаза из графита осуществим при высоком давлении и при достаточно высокой температуре, чтобы было возможным движение атомов. Такие синтезы были успешно проведены в 1953–1955 гг. при давлении до 100 кбар и температуре в интервале 1200–2880 K [2a]. Было обнаружено, что целесообразно использовать в качестве катализаторов расплавленные металлы, такие как Cr, Fe или Ni. Предполагается, что превращение может проходить через образование промежуточных нестабильных карбидов металлов. Недавно выяснилось, что красный фосфор также может катализировать превращение графита в алмаз при 77 кбар и 1800 °C [12]. Использование кинетически контролируемых неравновесных процессов для осаждения тонких кристаллических алмазных пленок уже упоминалось выше (с. 259). Взаимосвязь между условиями протекания перечисленных процессов иллюстрируется фазовой диаграммой углерода вблизи тройной точки (рис. 8.4) [13].

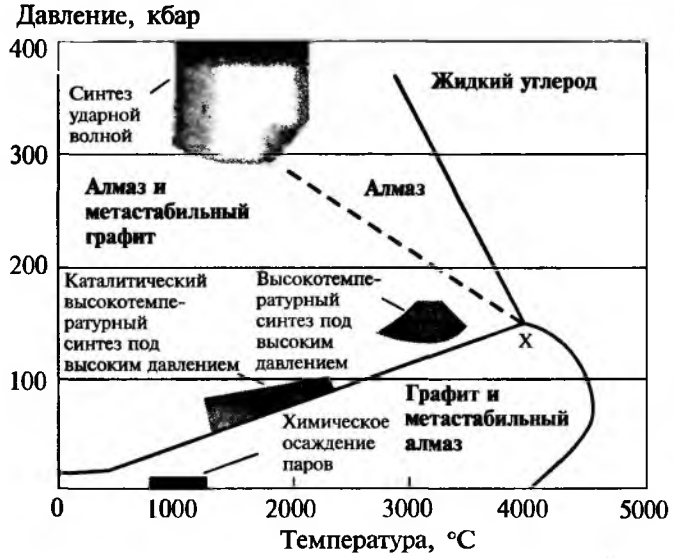


Рис. 8.4. Фазовая диаграмма углерода; показаны области температуры и давления, наиболее важные для получения синтетических алмазов [13]

Это схематическое представление не дает исчерпывающего описания, так как не включает карбиноподобные фазы углерода [7], которые были обнаружены при низких давлениях (10^{-4}–10^{-8} кбар) в области, обозначенной X.

8.2.4. Фуллерены

Одно из самых поразительных и интригующих открытий в химии последних лет — синтез и описание ряда новых растворимых, *молекулярных* модификаций углерода. В результате число идентифицированных аллотропных форм углерода значительно выросло, и постепенно были открыты тайны химии этих соединений. Новые аллотропные модификации представляют собой целую серию полиэдри-

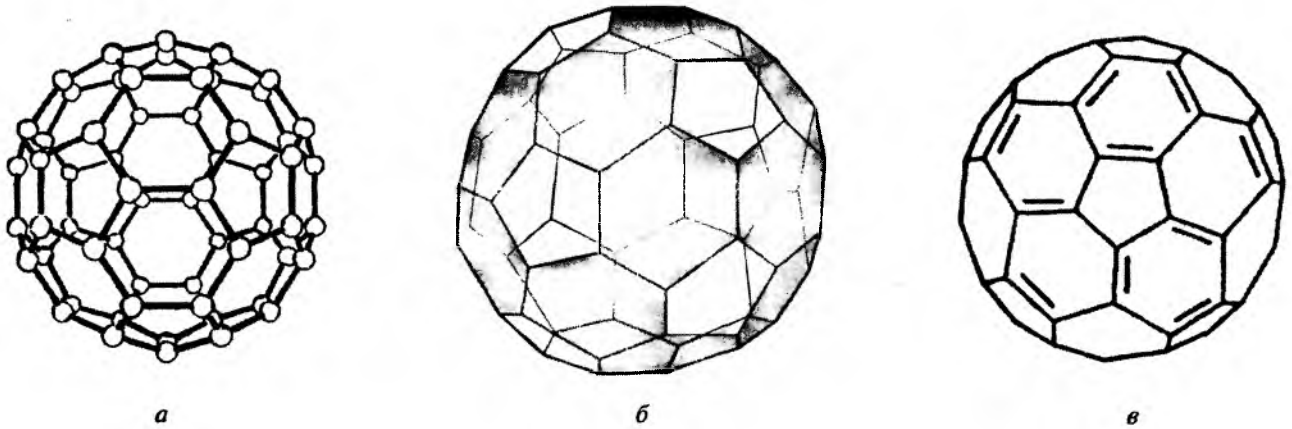
ческих кластерных молекул C_n (*n* четное), состоящих из атомов углерода, объединенных в пяти- и шестиугольники. Первым изученным фуллереном был C_{60}, который состоит из 12 пятиугольников и 30 шестиугольников, как показано на рис. 8.5.

Молекула C_{60} имеет симметрию икосаэдра (с. 141), ее назвали бакминстерфуллереном в честь архитектора Р. Бакминстера Фуллера, который в своих зданиях использовал геодезический купол, построенный по тому же принципу. В число других фуллеренов, которые были выделены и изучены, входят C_{70}, C_{76} (хиральный), C_{78} (3 изомера). C_{84} (3 изомера), C_{90} и C_{94}; однако есть данные масс-спектрометрии, свидетельствующие о существовании всех четных C_n от C_{30} до $C_{>600}$ (мол. вес 7206,6).

История фуллеренов началась в сентябре 1985 г., когда ученые, возглавляемые Х. Крото (Сассекс, Великобритания) и Р. Смолли (Райс, Техас, США), подвергли графит сильному лазерному воздействию при температуре выше 10 000 °С и с помощью масс-спектрометрии показали, что в продукте содержится ряд молекул с четным числом атомов от C_{44} до C_{90} [14]. Концентрация индивидуальных молекул зависит от условий эксперимента, но во всех случаях пик C_{60} был самым сильным, следующим по величине был пик C_{70}. Таким образом, было экспериментально доказано существование новых молекулярных форм углерода, но способа их получения в значительном количестве не было. Однако блестящее озарение привело к догадке о том, что стабильность C_{60} может обусловливаться его формой — напоминающей футбольный мяч «сферической» формой усеченного икосаэдра, наиболее симметричной из всех возможных трехмерных структур (Нобелевская премия 1996 г., см. с. 257).

Три года спустя два астрофизика — В. Кретшмер (Гейдельберг, Германия) и Д. Хаффман (Таксон, Аризона, США) — вспомнили необычный и неожиданный УФ спектр, полученный ими в 1983 г. от сажи, образовавшейся в результате прохождения электрической дуги между графитовыми электродами при температуре ~3500 °С и низком давлении в атмосфере гелия. Они повторно изучили образец, на этот раз методом масс-спектрометрии, и обнаружили в нем высокую концентрацию C_{60} и C_{70}, растворимых в углеводородных растворителях, типа бензол и толуол [15]. Это открытие подсказало ошеломляюще простой способ синтеза значительных количеств фуллеренов, хотя разделение индивидуальных соединений этого ряда оказалось значительно труднее. Чистые C_{60} и C_{70} были впервые получены 22 августа 1990 г. хроматографическим разделением на оксиде алюминия в гексане [16]. Количественные параметры процесса можно легко увеличить при использовании аппаратуры с большим числом стержней; тогда суточная выработка может достичь 20 г сажи, содержащей до 10% фуллеренов. Экстракция толуолом приведет к выработке в неделю ~15 г смеси фуллеренов, которые при необходимости могут быть разделены.

Разрабатываются и другие пути синтеза C_{60} и C_{70}, например: 1) нагревание паров нафталина ($C_{10}H_8$) в аргоне до температуры ~1000 °С с последующей экстракцией CS_2; 2) сжигание сажи в бензольно-кислородном пламени при ~1500 °С с аргоном в качестве разбавителя. Фуллерены C_{60} и C_{70} были обнаружены в некоторых природных минералах, например в богатых углеродом полу-антрацитных отложениях из месторождения Ярреби в Квинсленде (Австралия) [17а]; в минерале шунгите (аморфном углероде), названном в честь поселка



а *б* *в*

Рис. 8.5. Три способа изображения молекулы C_{60}: *а* — обычная шаростержневая модель; *б* — полиэдр, полученный усечением 12 вершин икосаэдра с образованием 12 симметрично расположенных пятиугольных граней; *в* — общепринятая модель связывания

Шуньга в Карелии (Россия) [17б]; в фулгурите (Колорадо, США), стеклообразном минерале, который мог образоваться в месте попадания молнии [17в]. Совсем недавно существенное количество природных фуллеренов было найдено в Садбери (Канада) и в Новой Зеландии [17г].

Очищенные фуллерены очень красивы: C_{60} в тонких пленках горчичного цвета (в объеме темно-коричневого), а растворы в ароматических углеводородах красивого красного цвета. Тонкие пленки C_{70} красно-коричневые (в объеме C_{70} серо-черный), а растворы окрашены в винно-красный цвет; C_{76}, C_{78} и C_{84} — желтые [16].

Строение фуллеренов

Структуры фуллеренов — это последовательность полиэдрических кластеров C_n, каждый из которых имеет 12 пятиугольных граней и $(^1/_2n - 10)$ шестиугольных граней. У C_{60} 20 шестиугольных граней и, что существенно, он первый в ряду фуллеренов не содержит смежных пятиугольных граней. Чем «меньше» член гомологического ряда, тем больше должно быть в нем смежных пятиугольных граней. Так, например, в молекуле C_{32} должно быть только 6 шестиугольных граней. Как видно из рис. 8.5, все атомы С в C_{60} структурно идентичны, и в соответствии с этим наблюдается только один сигнал в спектре ЯМР ^{13}C (142,68 м.д). Однако есть два геометрически различимых типа связей С–С: на ребрах между двумя соседними шестиугольными гранями и на ребрах между пятиугольной и шестиугольной гранями.

Напротив, фуллерен состава C_{70} имеет 25 шестиугольных граней и симметрию D_{5h} (рис. 8.6,*а*) он содержит атомы углерода пяти типов (a, b, c, d, e) и связи С–С восьми типов.

Следует ожидать, что в спектре ЯМР ^{13}C C_{70} должен давать 5 пиков с соотношением интенсивностей 10 : 10 : 20 : 20 : 10, что и наблюдается в диапазоне 150,77–130,28 м.д. [16]. Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C был исследован хроматографически выделенный C_{76}: показано наличие 28 шестиугольных граней и удивительной хиральной структуры с симметрией D_2, представляющей собой двойную спираль из сочлененных ребрами пятиугольников и шестиугольников (рис. 8.6,*б*, *в*). Эта структура полностью согласуется с наблюдаемыми 19 сигналами ЯМР ^{13}C равной интенсивности ($19 \cdot 4 = 76$) в диапазоне 150,03–129,56 м.д. [18].

Общее число потенциальных геометрических изомеров многократно возрастает с увеличением размера кластера. Так, оно равно 3 для C_{30}, 40 — для C_{40}, 271 — для C_{50} и не менее 1812 для C_{60} [19]. Однако число становится значительно меньше, если рассматривать только те изомеры, в которых нет смежных пятиугольников. Теоретическим оправданием для этого ограничения может быть следующее: а) σ-связи в изомерах со смежными пятиугольниками должны быть более напряженными; б) поскольку два смежных пятиугольника образуют на периферии 8-членный цикл, следует ожидать дестабилизирующий антиароматический эффект Хюккеля для общей π-электронной системы. Действительно в интервале C_{20}–C_{70} среди потенциально возможных изомеров есть только два с изолированными пятиугольными гранями, а именно, реально наблюдаемые $C_{60}(I_h)$ и $C_{70}(D_{5h})$. По данным масс-спектрометрии другие олигомеры тоже существуют, но в количествах, недостаточных

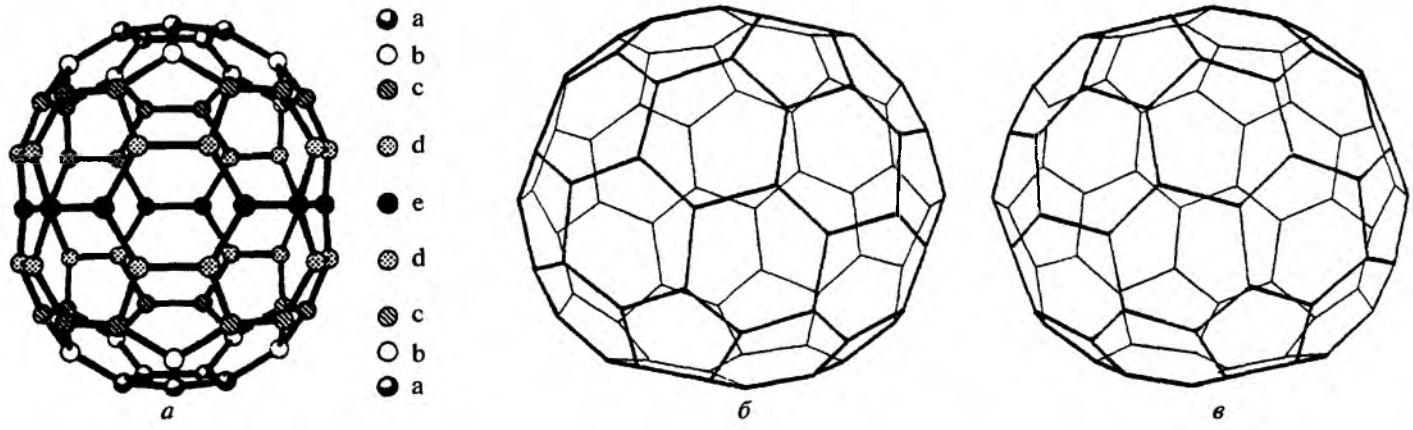


Рис. 8.6. Структура фуллерена C_{70} (D_{5h}) с вертикальной осью вращения 5-го порядка (*а*); пять типов геометрически различных атомов С обозначены a–e (см. текст). Графическое изображение двух энантиомеров C_{70} (взгляд вдоль короткой оси C_2), иллюстрирующее хиральную симметрию D_2 молекулы (*б*, *в*)

для их индивидуального выделения. Как показано ниже, при размере кластера больше C_{70} число различимых геометрических изомеров (*i*) с изолированными пятиугольниками быстро растет с ростом *n* [19].

n	72	74	76	78	80	82	84	86
i	1	1	2	5	7	9	24	19
n	88	90	92	94	96	98	100	
i	35	46	86	134	187	259	450	

Такими же методами были выделены многие другие фуллерены, их строение установлено спектроскопией ЯМР ^{13}C, например: C_{76} (см. выше); C_{78} [3 изомера: C_{2v} {18(4C)+3(2C) линий ЯМР}, D_3 {13(6C)} и C_{2v} {17(4C)+5(2C)}]; C_{82} [3 изомера: C_2 {41(2C)}, C_{2v} {17(4C)+7(2C)} и C_{3v} {12(6C)+3(3C)+1(1C)}] и C_{84} [2 изомера: D_2 {21(4C)} и D_{2d} {10(8C)+1(4C)}] [20]. Недавно издан великолепно иллюстрированный атлас фуллеренов с подробным перечислением и описанием строения всех возможных фуллеренов и их изомеров C_n (до высоких значений *n*) [20a].

За исключением C_{60}, недостаточное количество чистого вещества не позволяет получить более детальную характеристику фуллеренов методом рентгеноструктурного анализа, даже для C_{60} ситуация осложняется ориентационным беспорядком расположения квази-сферических молекул в кристаллической решетке[3)].

При комнатной температуре C_{60} кристаллизуется в кубический гранецентрированной решетке (*Fm*3), но ниже 249 K молекулы ориентационно упорядочиваются, что приводит к простой решетке *Pa*3. Исследование упорядоченной фазы методом нейтронографии при 5 K свидетельствует о структуре, показанной на рис. 8.7,*а* [21]; выяснилось, что упорядочение обусловлено тем, что короткие связи с высокой электронной плотностью *между* пятиугольниками (0,1391 ± 0,018 нм) располагаются непосредственно над электронодефицитными центрами пятиугольных граней соседней молекулы C_{60}. Связи в пределах пятиугольников несколько длиннее (0,1455 ± 0,012 нм).

Были также установлены структуры черного кристаллического бензольного сольвата $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ [22], черного комплекса с переносом заряда с бис(этилендитио)тетратиафульвеном $[C_{60}(BEDT\text{-}TTF)_2]$ [23] и черного аддукта ферроцена $[C_{60}\{Fe(Cp)_2\}_2]$ (рис. 8.7,*б*) [24]; все они представляют собой упаковки кластеров C_{60}.

Другие аллотропные формы углерода

В газах, полученных из графита лазерным испарением и при ультразвуковом расширении, были обнаружены многочисленные молекулярные аллотропные формы углерода, не имеющие никакого

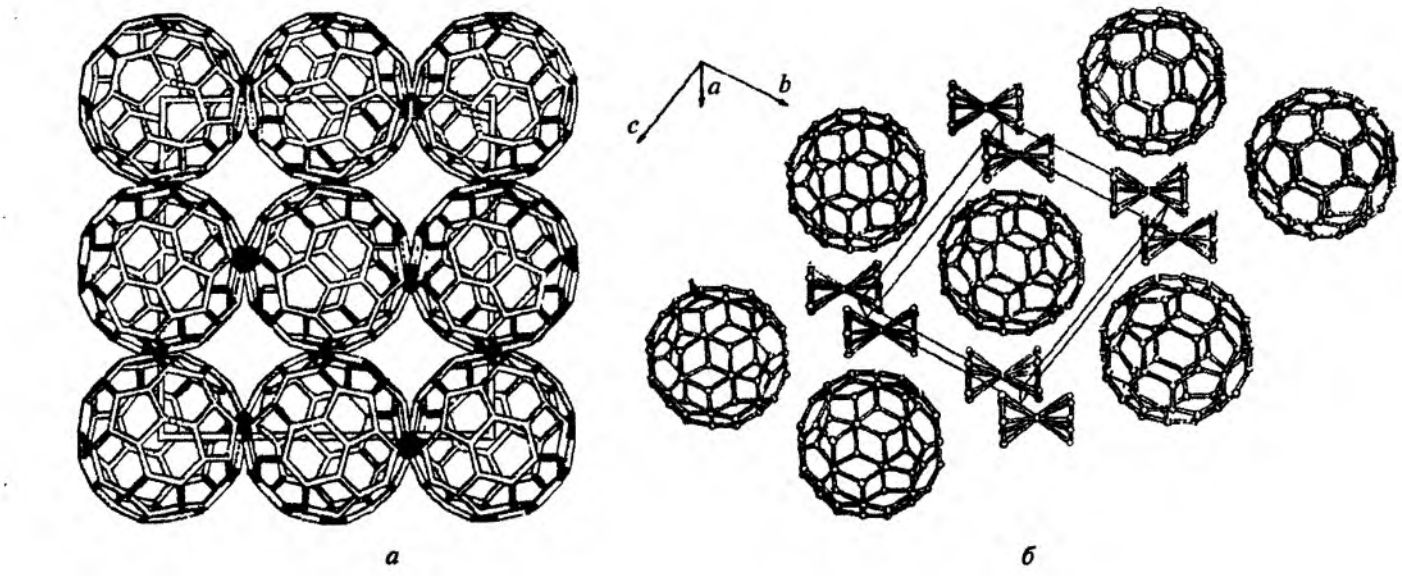


Рис. 8.7. Низкотемпературное упорядоченное простое кубическое расположение молекул C_{60} (по данным нейтронографии при 5 K); выше 249 K молекулы теряют ориентационную упорядоченность, и решетка становится гранецентрированной кубической (*а*). Размещение молекул $[C_{60}\{Fe(Cp)_2\}]$ в плоскости *bc* (*б*)

[3)] В настоящее время C_{70} в количестве граммов также может быть получен методом колоночной хроматографии (см. [*J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6939 (1994)]) и доступен в готовом виде.

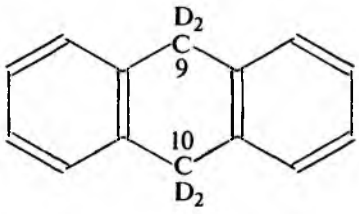
отношения к кластерным молекулам фуллеренов. Продукты были изучены методом масс-спектрометрии после разделения их с помощью газожидкостной хроматографии [25]. Результаты позволили предположить существование линейных олигомеров с $n = 3–10$ и моноциклических плоских изомеров с $n = 7–36$. Плоские бициклические кольца обнаружены для $n = 21–44$; ряды конденсированных колец появляются в интервалах $n = 37–54$ и 55–61. Трехмерные кластеры с сочлененными кольцами образуют ряд с $n = 28–35$, и, наконец, были четко зарегистрированы фуллерены C_{30}–C_{70}. Для каждого значения n от 29 до 41 существует по крайней мере три типа изомеров, например, для C_{32}^+ 23% приходится на моноциклические структуры, 71% — на бициклические кольца, 2,4% — на открытые трехмерные кластеры и 3,2% — на фуллерены. Структурное отнесение носит предварительный оценочный характер.

Химия фуллеренов

Активный интерес к исследованию химических свойств фуллеренов возник сразу же после выделения ощутимых количеств индивидуальных фуллеренов в 1990 г. Существенное внимание было уделено механизмам их образования [26, 27], поскольку четкое понимание этого процесса должно было помочь в поиске более эффективных путей синтеза индивидуальных фуллеренов. Было также выяснено, что, когда тонкие пленки C_{60} или C_{70} испаряются под действием лазерного излучения в быстром потоке инертного газа, индивидуальные молекулы C_{60} и C_{70} могут объединяться, образуя устойчивые более крупные молекулы, такие как C_{120} или C_{140} и бо́льшие кластеры. Что поражает еще сильнее: когда образец C_{60} подвергают давлению 10 ГПа (т.е. 200 кбар), он практически сразу же превращается в поликристаллический алмаз.

В большинстве растворителей в 1 л растворяется всего несколько миллиграммов фуллеренов. Растворимость в бензоле, толуоле или CS_2 несколько выше, но даже в этом случае получение данных ЯМР ^{13}C — длительная и утомительная процедура. На сегодняшний день лучшие растворители C_{60} при 25 °C — *о*-дихлорбензол (25 мг · см$^{-3}$), 1-метилнафталин (33 мг · см$^{-3}$) и 1-Br-2-Me-нафталин (35 мг · см$^{-3}$) [28]. Цвета растворов в ~30 растворителях самые разнообразные: розовый, красный, красно-коричневый, желто-коричневый, коричнево-зеленый и коричневый, что, без сомнения, отражает разнообразие взаимодействий растворяемого вещества и растворителя (ср. с I_2, т. 2, с. 156).

Гидрирование. Одной из первых изученных химических реакций C_{60} была реакция восстановления Бёрча. К суспензии C_{60} в жидком NH_3/ТГФ в атмосфере аргона добавляли металлический Li; через 30 мин добавляли Bu^tOH. Вначале считали, что полученный белый продукт представляет собой $C_{60}H_{36}$, но в последующей работе с использованием разнообразных методов [29] было показано, что продукт при низкой температуре представляет собой смесь полигидрофуллеренов состава от $C_{60}H_{18}$ до $C_{60}H_{36}$, причем преобладает $C_{60}H_{32}$. Смесь термически лабильна, и в масс-спектрометрической пробе (> 250 °C) доминирует $C_{60}H_{36}$, соответствующий молекуле, в которой каждый из 12 изолированных пятиугольников кластера C_{60} сохраняет одну двойную связь, т.е. $[(C_2)_{12}(CH)_{36}]$. Более очевидный путь к получению чистого белого $C_{60}H_{36}$ заключается в использовании 120-кратного молярного избытка 9,10-дигидроантрацена (**1**) в качестве источника водорода (при 350 °C в течение 30 минут). Продление реакции до 24 часов приводит к образованию $C_{60}H_{18}$ как второго продукта. Дополнительное преимущество метода состоит в том, что он позволяет получить $C_{60}D_{36}$ в прямом синтезе при использовании 9,9′,10,10′[D_4]дигидроантрацена [30].



(1)

Реакции окисления. Прямое фторирование твердого C_{60} газообразным F_2 при 70 °C протекает медленно, поэтапно через несколько окрашенных частично фторированных продуктов с итоговым (через несколько дней) образованием бесцветного полностью фторированного продукта $C_{60}F_{60}$ [31]. Быстрое фторирование в более жестких условиях (F_2(газ)/УФ излучение/250 °C) приводит к образованию $C_{60}F_{48}$ в качестве основного продукта вместе с трудно поддающейся разделению смесью других фторидов $C_{60}F_{2n}$, включающей некоторые гиперфторированные продукты ($2n > 60$). Образование их требует раскрытия некоторых скелетных C–C-связей [32]. $C_{60}F_{48}$ может, в принципе, иметь 20 миллионов изомеров, но, что поразительно, недавно был осуществлен с высоким выходом синтез одного индивидуального изомера. Для этого смесь C_{60} и NaF в среде F_2 выдерживали при 275 °C в течение нескольких дней. На самом деле была по-

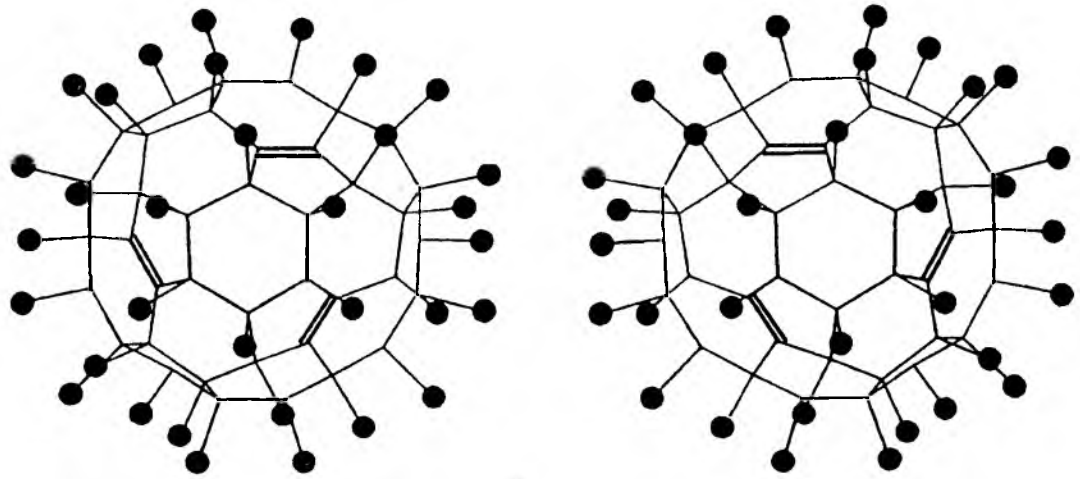


Рис. 8.8. Пара энантиомеров $C_{60}F_{48}$ [33]

лучена рацемическая смесь двух хиральных энантиомеров, показанных на рис. 8.8.

При более коротких временах реакции образуются сложные смеси изомеров $C_{60}F_{46}$ и $C_{60}F_{48}$.

Прямое хлорирование газообразным Cl_2 при 250–400 °C приводило к образованию не поддающейся разделению бледно-оранжевой смеси полихлорированных продуктов, имеющих в среднем 24 атома Cl на кластерную молекулу, но в более мягких условиях использование Cl_2 при различных температурах в ряде хлорорганических растворителей не вызывало заметного протекания реакции [34]. Напротив, обработка C_{60} избытком ICl в бензоле или толуоле при комнатной температуре приводит к количественному выходу темно-оранжевого $C_{60}Cl_6$ [35], изоструктурного $C_{60}Br_6$ (см. ниже).

При бромировании C_{60} в растворе образуется $C_{60}Br_6$ (красные пластины) и $C_{60}Br_8$ (темно-коричневые призмы). Структура первого содержит один монобромированного пятиугольник с длинной связью C–Br (0,203 нм), окруженный пятью другими монобромированными пятиугольниками (C–Br 0,196 нм) (рис. 8.9,*а*). При нагревании он диспропорционирует на C_{60} и $C_{60}Br_8$, структура которого имеет симметрию C_{2v}; пáры атомов Br находятся в *мета*-положении в четырех 6-членных кольцах (рис. 8.9,*б*) [36].

Бромирование жидким Br_2 приводит к образованию несколько более стабильного $C_{60}Br_{24}$, молекула которого имеет симметрию T_h (рис. 8.9,*в*); она содержит 12 дизамещенных шестиугольников в конформации ванны с атомами Br в *пара*-положении, при этом по отношению к остальным восьми шестиугольникам в конформации кресла атомы Br находятся в *мета*-положении. В структуру входит 18 двойных связей C=C: по одной в каждом пятиугольнике (всего 12) и 6 связей типа (6 : 6), т.е. связей, общих для двух шестиугольников [37]. Все три бромида, как и полихлориды, могут быть полностью дегалогенированы при сильном нагревании. Иод непосредственно к C_{60} не присоединяется, но образует продукты внедрения (интеркалаты).

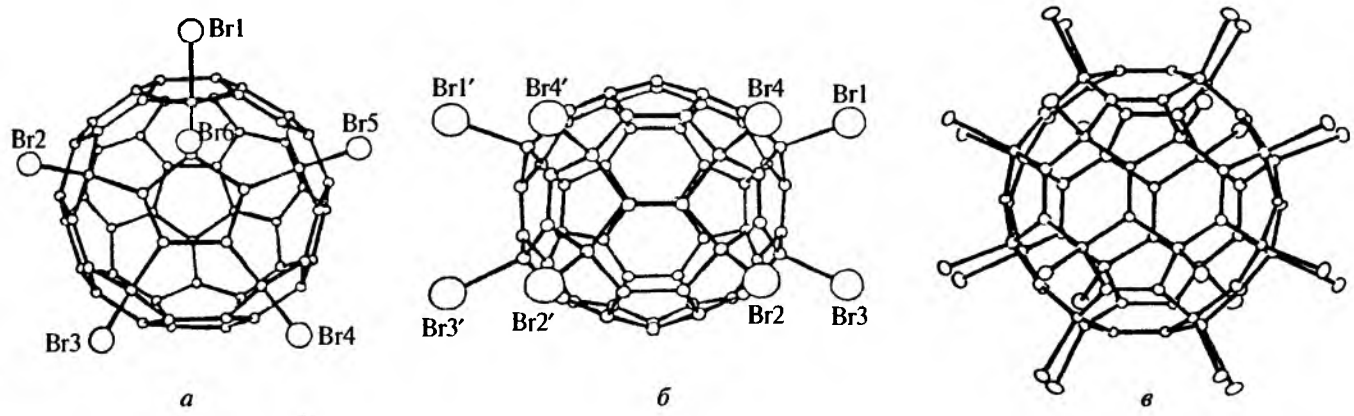


Рис. 8.9. Структуры $C_{60}Br_6$ (*а*); $C_{60}Br_8$ (*б*); $C_{60}Br_{24}$ (*в*)

Эпоксид фуллерена $C_{60}O$ образуется при УФ облучении насыщенного кислородом раствора C_{60} в бензоле [38]. Атом O образует мостик на (6 : 6)-связи в замкнутой структуре фуллерена. То же вещество образуется как один из продуктов реакции C_{60} с диметилдиоксираном $Me_2\overline{COO}$ (см. ниже) [39].

Фуллеролы $C_{60}(OH)_n$ ($n = 24$–36) могут быть синтезированы воздушным окислением бензольного раствора C_{60} с использованием водного раствора NaOH, содержащего несколько капель Bu_4NOH в качестве наиболее эффективного катализатора: темно-фиолетовый бензольный раствор быстро обесцвечивается и в осадок выпадает густая коричневая масса. В результате дальнейшей реакции с бóльшим количеством воды в течение 10 часов получается прозрачный красно-коричневый раствор, из которого вакуумным выпариванием выделяют коричневый твердый продукт [40]. Другой путь получения водорастворимых фуллеролов лежит через гидроборирование C_{60} с последующей обработкой либо ледяной уксусной кислотой, либо водным раствором $NaOH/H_2O_2$. Предполагается, что связи C–H в гидрированном фуллерене легко окисляются до групп C–OH [41].

Восстановление фуллеренов до фуллеридов. Обратимое электрохимическое восстановлении C_{60} в безводной смеси диметилформамида и толуола при низких температурах приводит к образованию чувствительных к воздуху окрашенных анионов C_{60}^{n-}, ($n = 1$–6). Средние точки потенциала восстановления $E_{1/2}$ при –60 °C равны –0,82, –1,26, –1,82, –2,33, –2,89 и –3,34 В соответственно [42]. Могут также использоваться растворы в жидком NH_3 [43]. Таким образом, C_{60} — очень сильный окислитель. Его первый потенциал восстановления по крайней мере на 1 В более положителен, чем соответствующие потенциалы полициклических ароматических углеводородов. C_{70} также может обратимо восстанавливаться, были обнаружены различные ионы вплоть до C_{70}^{6-}.

Химическое восстановление щелочными металлами приводит к образованию твердых фуллеридов, иногда сольватированных. Так, известны фуллериды состава M_nC_{60} с $n = 1$ для M = Rb, Cs и с $n = 2, 3, 4, 6$ для M = Na, K, Rb и Cs. Альтернативный способ — обработка C_{60} в толуоле раствором $Na[Mn(\eta^5\text{–}C_5Me_5)_2]$ в ТГФ, приводящая с выходом 80% к темно-пурпурному чувствительному к воздуху и влаге кристаллическому сольвату $NaC_{60} \cdot 5thf$ [44].

Интерес к несольватированным соединениям M_nC_{60} резко вырос, когда выяснилось, что некоторые из них хорошо проводят электричество. Пленки C_{60}, обработанные парами щелочного металла, становятся органическим металлом. Некоторые из таких пленок обладают при низких температурах сверхпроводимостью. Например, K_3C_{60}, приготовленный из стехиометрических количеств твердого C_{60} и паров калия, имеет T_c 19,3 K. Его структура — это гранецентрированная решетка самого C_{60}, в которой ионы K занимают все октаэдрические и тетраэдрические пустоты (рис. 8.10) [45].

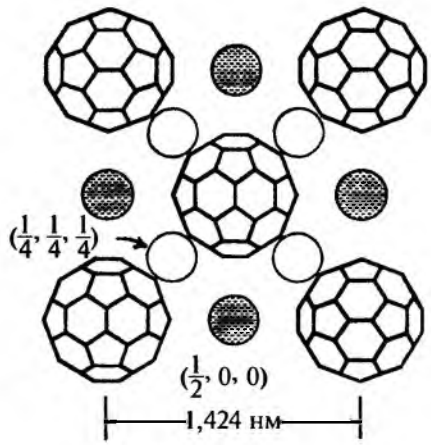
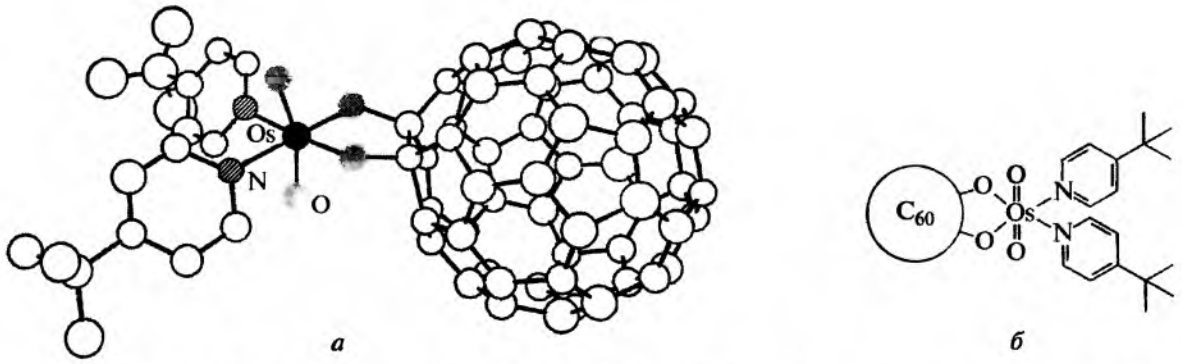


Рис. 8.10. Кубическая гранецентрированная структура K_3C_{60}, показаны тетраэдрические (○) и октаэдрические (⊘) позиции ионов K. Кратчайшее расстояние K–K равно 0,617 нм (значительно больше, чем в металлическом калии), диаметр иона C_{60}^{3-} — 0,708 нм

У Rb_3C_{60} критическая температура перехода сверхпроводящее состояние еще выше: $T_c \approx 28$ K. Вероятно, когда к C_{60} прибавляются электроны щелочного металла, они попадают в зону проводимости, образованную трижды вырожденными (t_{1u}) π-орбиталями индивидуальных молекул C_{60}. Наибольшая проводимость наблюдается, когда зона заполнена наполовину (в C_{60}^{3-}), после чего проводимость постепенно уменьшается вплоть до соединения состава M_6C_{60}, в котором зона проводимости полностью заполнена, что подтверждается экспериментальными данными: K_6C_{60} (кубическая объемно-центрированная решетка) является изолятором [46].

Реакции присоединения. Фуллерены C_{60} и C_{70} реагируют как электронодефицитные олефины с четко локализованными двойными связями. Присоединение происходит преимущественно по двойной связи, общей для двух смежных 6-членных циклов (6 : 6-связь), а второе присоединение (если оно есть) осуществляется в противоположной полусфере кластера. Первым продуктом моно-присоединения, который удалось изучить, был $[C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2]$, полученный обработкой C_{60} избытком OsO_4 в 4-бутилпиридине. Это было первое производное фуллерена, исследован-



а *б*

Рис. 8.11. Структура $C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2$, определенная методом РСА [47] (*а*); схематическое изображение этой структуры (*б*)

ное с помощью рентгеноструктурного анализа, его строение показано на рис. 8.11 [47].

Другие реакции присоединения представлены на схеме [48].

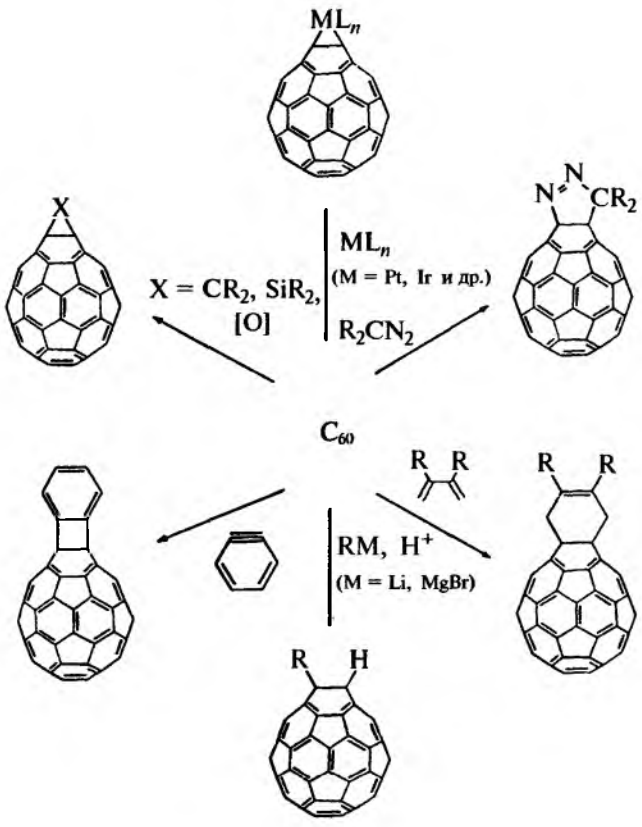


Схема. Синтез экзоэдрических производных фуллерена. Для простоты показаны только передние части фуллеренов

Так, C_{60} взаимодействует с $[Pt^0(PPh_3)_2]$ как олефин, при этом образуется η^2-аддукт состава $[Pt(\eta^2\text{-}C_{60})(PPh_3)_2]$. В действительности, кластером фуллерена могут одновременно координироваться шесть центров M^0 с образованием $[C_{60}\{M(PEt_3)_2\}_6]$ (M = Ni, Pd, Pt), при этом 6 металлсодержащих фрагментов располагаются по осям октаэдра вокруг ядра $(\eta^2)_6\text{-}C_{60}$ [49]. Аналогично реакция C_{60} с $[Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2]$ приводит к образованию двух конформационных изомеров $[(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}) \cdot \{Ir(CO)Cl(PMe_2Ph)_2\}_2]$, в каждом из которых атомы Ir удерживаются двойными (6 : 6)-связями, расположенными на диаметрально противоположных сторонах молекулы фуллерена. Подобным образом [50], C_{70} взаимодействует с $[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ в бензольном растворе с образованием коричневых кристаллов продукта $[Ir(\eta^2\text{-}C_{70})(CO)Cl(PPh_3)_2]$, связывание в котором обусловлено двойной (6 : 6)-связью вблизи одного из полюсов фуллерена (т.е. связь a–b на рис. 8.6). В продукте двойного присоединения $[(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{70})\{Ir(CO)Cl(PPh_3)_2\}_2]$ используются связи a–b противоположных полюсов. Совсем недавно в дополнение к образцам с η^2-(дигапто) и η^2,η^2-(тетрагапто)-связыванием фуллерена C_{60} был идентифицирован образец η^2,η^2,η^2-(гексагапто)-координации в красном кристаллическом комплексе $[Ru_3(\mu_3\text{–}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60})(CO)_9]$, полученном при нагревании C_{60} с $Ru_3(CO)_{12}$ *н*-гексане. В этом соединении три C=C-связи шестиугольной грани фуллерена замещают одну CO-группу в окружении каждого из атомов Ru, входящего в кластер [50а, 50б]. Может также происходить раскрытие кластера, как, например, в продукте присоединения циклопентадиенила кобальта(I) к фуллероиду C_{60}/бутадиен: $[Co(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}C_4H_4)]$, в котором каркас C_{60} раскрывается с образованием беспрецедентного 15-членного цикла «триметано[15]аннулена».

Возвращаясь к схеме, можно увидеть, что присоединение карбенов и силенов приводит к образованию производных фуллерена $C_{60}CR_2$ и $C_{60}SiR_2$. Имеющий сходную структуру эпоксид $C_{60}O$ уже упоминался выше (см. с. 270). Присоединение арина (циклогексадиенина), как показано на схеме, приводит к образованию [2+2]-аддукта; образование [4+2]-аддукта не идет, так как для этого требуется формирование энергетически невыгодной двойной

(5 : 6)-связи. В нуклеофильных реакциях с реактивами Гриньяра и алкилами Li получаются промежуточные соединения, которые после протолиза дают производные состава 1,9-$C_{60}RH$, а гидроборирование (на схеме не указано) приводит к образованию $C_{60}H(BH_2)$, который после протолиза превращается в 1,9-дигидрофуллерен $C_{60}H_2$. Реакции Дильса–Альдера протекают в высокой степени региоспецифично и дают с высокими выходами продукты присоединения. Реакции с дифенилдиазометаном, родственными диазоалканами и с диазоацетатами, напротив, приводят к замещенным промежуточным продуктам типа дигидропиразола (через реакцию [3+2]-циклоприсоединения), которые затем теряют N_2 с образованием термически устойчивых конечных продуктов. Это могут быть *открытые* π-гомоароматические структуры с мостиком на месте сочленения циклов (5 : 6) либо (6 : 6) (рис. 8.12,*а*, *б*), или же молекула может иметь *замкнутую* σ-гомоароматическую структуру с мостиком на границе двух шестичленных циклов (рис. 8.12,*в*).

В случае диазометана образуется $C_{60}(CH_2N_2)$ в виде термически неустойчивого раствора в толуоле; при его кипячении с обратным холодильником выделяется N_2 и образуется $C_{61}H_2$, который можно выделить из пурпурного раствора в виде темного порошка [51]. Структурный тип *а* (рис. 8.12), в котором CH_2-группа связывает мостиком открытое (5 : 6)-соединение пятичленного и шестичленного циклов, установлен на основе спектроскопических данных. Открытые азафуллероиды $C_{60}NR$ (рис. 8.12,*г*) могут быть получены из C_{60} и органических азидов RN_3 путем [3+2]-циклоприсоединения и последующей потери N_2.

Гетероатомные кластеры типа фуллерена. Возможность внедрения гетероатомов в кластеры C_n интересовала как теоретиков, так и экспериментаторов с самого начала изучения химии фуллеренов. Этот интерес усиливала хорошо известная устойчивость и распространенность органических гетероциклов. Структурная связь между C_{60} и β-ромбоэдрическим бором уже упоминалась (с. 142).

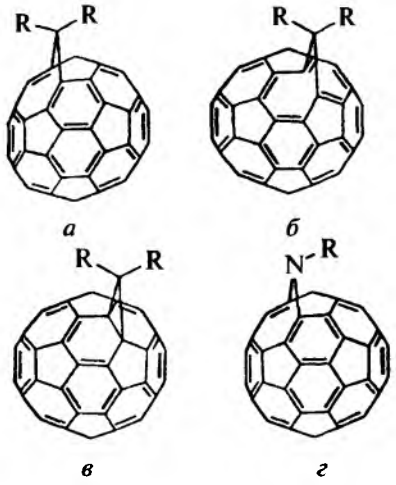


Рис. 8.12. Структуры (*а*), (*б*), (*в*), (*г*) (см. текст)

Лазерным испарением спрессованного диска из композитного материала состава графит+BN с He в качестве газа-носителя с последующим масс-спектрометрическим анализом были получены кластеры с четным числом атомов от <50 до >72 [52]. Пик для кластера с 60 атомами был самым большим; типичной оказалась смесь: C_{60} (22%), $C_{59}B$ (21%), $C_{58}B_2$ (24%), $C_{57}B_3$ (18%), $C_{56}B_4$ (9%), $C_{55}B_5$ (4%) и $C_{54}B_6$ (2%). Помещение этой смеси 60-атомных кластеров в NH_3 при 10^{-6} торр на 2 с приводило обычно к образованию $C_{60-x}\{B \cdot NH_3\}_x$ ($x = 0$–4).

Предварительные эксперименты с испарением графита в электрической дуге в потоке He, содержащем N_2 или NH_3, показали образование азотсодержащих продуктов, которым приписывали состав $C_{70}N_2$ и $C_{59}N_x$ ($x = 2$, 4, 6), структура их осталась невыясненной.

Возможность изоэлектронного замещения пар атомов C в фуллеренах группами BN (с. 198) с образованием соединений типа $C_{58}BN$ и $C_{60-2x}(BN)_x$ особенно заманчива. Вероятно, пределом замещения C_2 в фуллеренах группами BN может быть $C_{12}B_{24}N_{24}$: дело в том, что каждый фуллерен C_{60} имеет 12 пятиугольных граней, и изъятие нечетного (пятого) атома C в этих гранях привело бы к разрушению кристаллической структуры [54].

Включение атомов металла в кластеры фуллеренов. Совершенно очевидно, что внутри кластеров фуллеренов достаточно места для размещения нескольких других атомов, — фокус состоял в том, как же синтезировать такие соединения. Когда стержень из композита состава графит/La_2O_3 был подвергнут испарению при 1200 °C в атмосфере аргона, а образовавшаяся «сажа» была проэкстрагирована пиридином, среди продуктов были не только C_{60} и C_{70}, но и LaC_{60}, LaC_{70}, LaC_{74} и LaC_{82} [55]. Фотодробление под действием лазерного облучения может попарно «сдирать» атомы C, приводя к сжатию «обертки» атома металла с образованием меньших кластеров вплоть до LaC_{44}. В каждом из этих соединений La инкапсулирован в кластер C_n, т.е. это *эндо*-соединение в отличие от фуллеридов щелочных металлов, обсуждавшихся на с. 270. Принятое обозначение для этого нового типа соединений — [La@C_{60}] и т.д. Исследование методом ЭПР показывает, что истинная электронная формула имеет вид [La^{3+}@C_{60}^{3-}]. Наименьший

из известных в настоящее время эндоэдрических металлофуллеренов — $[U@C_{28}]$ [56]. В этом кластере, по-видимому, 12 пятиугольников объединены в 4 группы по 3 пятиугольника в каждой, и еще есть 4 шестиугольника, все эти фрагменты расположены тетраэдрически; кластер имеет симметрию T_d. Из расчетов молекулярных орбиталей следует, что в нейтральном C_{28} не хватает $4e^-$ для полного заполнения связывающих МО, эти недостающие электроны дает включенный в кластер атом металла M в $[M^{4+}@C_{28}^{4-}]$ (M = U, Ti, Zr, Hf).

Первым хорошо изученным диметаллофуллереном был $[La_2@C_{60}]$. Известны также смешанно-металлические и триметаллические соединения, например $[YLa@C_{80}]$ [57] и $[Sc_3@C_{82}]$ [58]. Из других металлофуллеренов известны монометаллические соединения $[M@C_{82}]$ с M = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho и Er [59] и диметаллические соединения $[Ce_2@C_{80}]$, $[Tb_2@C_{80}]$, $[Sc_2@C_{82}]$, $[Y_2@C_{82}]$, $[La_2@C_{82}]$ и $[Sc_2@C_{84}]$, а также триметаллические соединения $[La_3@C_{106}]$ и $[La_3@C_{112}]$. Состав получаемых продуктов существенно зависит от соотношения оксида металла и углерода в материале электрода [59]. Следует отметить, что в настоящее время такие соединения известны только для металлов из левой половины периодической системы, а примеры аналогичных соединений с M = Fe, Cu, Ag, Au и т.п. пока не найдены.

Некоторые недавно опубликованные книги и обзоры по методам получения, свойствам и химическим реакциям фуллеренов и их производных перечислены в ссылке [60].

Описанные эндоэдрические металлофуллерены (и фуллериды щелочных металлов, рассмотренные на с. 270) формально относятся к карбидам металлов M_xC_y, но они ни по структуре, ни по свойствам абсолютно не похожи ни на классические карбиды металлов, ни на недавно открытые металлокарбоэдрены (metcar — меткары) (эти два типа соединений обсуждаются в разд. 8.4), ни на соединения включения графита (они обсуждаются в разд. 8.3). В завершение этого раздела, посвященного различным формам углерода, необходимо описать и сравнить химические свойства двух наиболее известных форм этого элемента, а именно алмаза и графита.

8.2.5. Химические свойства углерода

Углерод в виде алмаза химически чрезвычайно пассивен при комнатной температуре. Графит, несмотря на бо́льшую термодинамическую устойчивость, легче вступает в реакции вследствие его более уязвимой слоистой структуры. Например, он окисляется горячей концентрированной HNO_3 до меллитовой кислоты $C_6(CO_2H)_6$, в которой сохраняются плоские гексагональные фрагменты C_{12}. Графит взаимодействует с суспензией $KClO_4$ в смеси концентрированных HNO_3/H_2SO_4 состава 1 : 2 (по объему) с образованием «оксида графита» — неустойчивого продукта бледно-лимонного цвета переменной стехиометрии и структуры. Аналогичные продукты могут быть получены анодным окислением графита или реакцией с $NaNO_3/KMnO_4$/конц. H_2SO_4. Оксид графита медленно разлагается при 70 °C, а при 200 °C он эффектно сгорает с образованием CO, CO_2, H_2O и сажи. По данным ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа можно предположить, что структурным элементом являются гофрированные гексагональные сетки, состоящие из колец C_6, в основном в конформации кресла, но при этом сохраняется некоторое число C=C-связей. Кроме этого есть концевые и мостиковые атомы O и «подвешенные» OH-группы. Возможна кето-енольная таутомерия; эмпирическую формулу можно представить как $C_6O_x(OH)_y$, где $x \approx 1{,}0$–$1{,}7$ и $y \approx 2{,}25$–$1{,}7$.

В атмосфере F_2 графит при температурах в диапазоне 400–500 °C реагирует с образованием «монофторида графита» CF_x ($x \approx 0{,}68$–$0{,}99$). Реакция катализируется HF и в этом случае может проходить при значительно более низких температурах (что, кстати, приводит к разрушению графитовых электродов при получении F_2 электролизом расплава KF/HF, см. т. 2, с. 147). При ~600 °C реакция протекает со взрывом и образованием смеси CF_4, C_2F_6 и C_5F_{12}. Цвет CF_x зависит от температуры реакции и от содержания фтора: окраска продукта светлеет по мере увеличения содержания фтора, меняясь от черного ($x \approx 0{,}7$), через серый ($x \approx 0{,}8$), серебристый ($x \approx 0{,}9$) вплоть до прозрачного белого ($x \approx 0{,}98$) [61]. Структура пока точно не установлена, но идеализированная модель слоистой решетки, показанная на рис. 8.13,*а*, объясняет наблюдаемые межплоскостные расстояния, данные ИК спектроскопии, цвет и низкую электропроводность ($\rho > 3000$ Ом · см). CF инертен, но при медленном нагревании в интервале 600–1000 °C медленно выделяет фтороуглероды C_nF_{2n+2}.

Когда газовая смесь F_2/HF приводится в контакт с тонкоизмельченным порошком графита при комнатной температуре, образуется инертное иссиня-черное бархатистое соединение, состав которого варьируется в диапазоне C_4F–$C_{3,57}F$. Расстояние

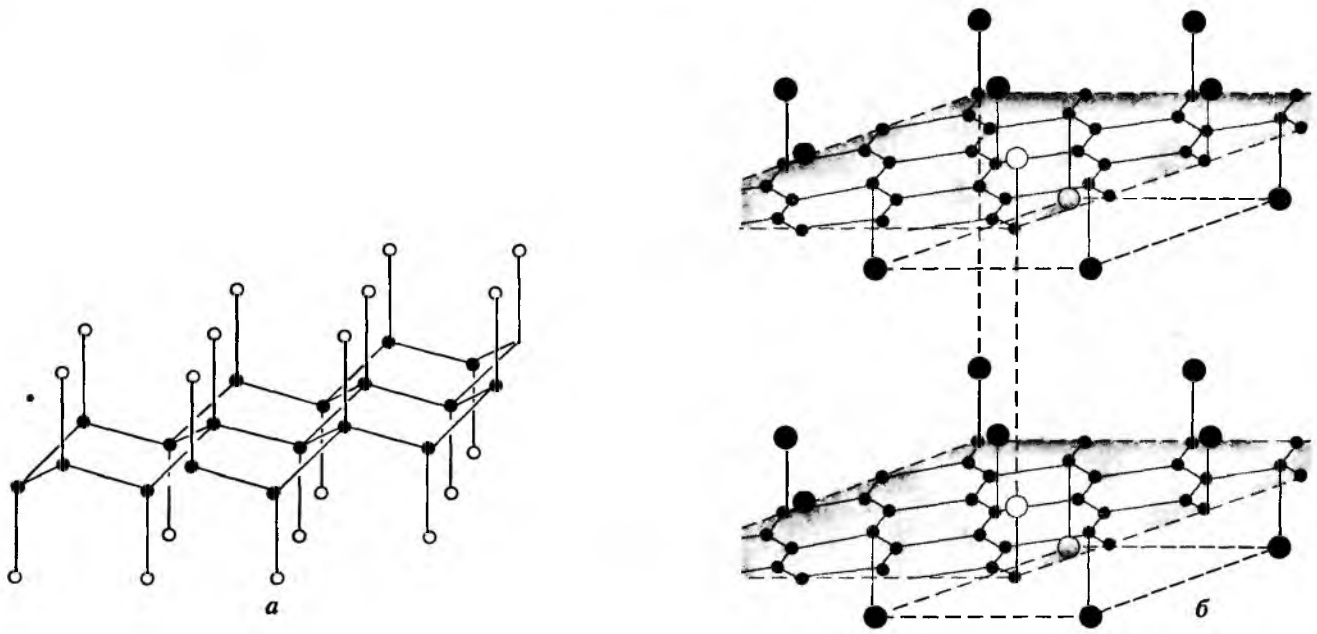


Рис. 8.13. Идеализированная слоистая решетка CF: гофрированный слой состоит из сочлененных колец C_6 в конформации кресла, атомы F занимают аксиальные позиции. Расстояние между соседними C-слоями ~0,817 нм (аналогичное расстояние в графите 0,3354 нм); плотность 2,43 г · см$^{-3}$ (*а*). Предполагаемая структура C_4F, сохраняющая плоские графитовые слои, но с регулярно расположенными над и под слоем атомами F. Расстояние между соседними C-слоями ~0,534 нм; плотность 2,077 г · см$^{-3}$ (*б*)

C–C в плоскости остается, как у графита, но между слоями расстояние возрастает до 0,534–0,550 нм в зависимости от содержания F. Данные ИК спектроскопии и рентгенографии лучше всего соответствуют структуре, изображенной на рис. 8.13,*б*. Электропроводность меньше, чем у графита, но вполне измерима (сопротивление ~2–4 Ом · см). Исследовались и другие химические и электрохимические пути синтеза соединений типа C_xF ($x < 2$) и $C_{14}F(HF)_y$ [62].

При высоких температурах углерод вступает в реакции со многими элементами, включая H (в присутствии тонкоизмельченного Ni-катализатора), F (но не с другими галогенами), O, S, Si (с. 316), B (с. 148) и многими металлами (с. 280). Он является активным восстановителем и легко реагирует со многими оксидами с выделением соответствующего элемента в виде простого вещества или с образованием его карбида. Эти реакции, отражающие высокую энтальпию образования CO и CO_2, представляют большой промышленный интерес (с. 289).

Для углерода известны все координационные числа от 0 до 8, хотя наиболее многочисленны соединения с КЧ 3 и 4. Некоторые типичные примеры приведены в дополнении 8.6. Особое внимание следует обратить на гиперкоординированные «неклассические» карбониевые ионы, такие как 5-координированный CH_5^+, квадратно-пирамидальный $C_5H_5^+$ (ср. с изоэлектронным кластером B_5H_9, с. 152), пентагонально-пирамидальный $C_6Me_6^{2+}$ (ср. с изоэлектронным B_6H_{10}, с. 152) и бициклический катион 2-норборнил $C_7H_{11}^+$ [63].

Межатомные расстояния зависят от типа связи и природы других атомов и групп, соединенных с атомами, которые связаны с углеродом. Например, длина формально одинарной связи C–C меняется от 0,146 нм в Me–CN до 0,1638 нм в $Bu^n_2PhC–CPhBu^n_2$ и до 0,167 нм в $(3,5\text{-}Bu^t_2\text{-}C_6H_3)_3C–C(C_6H_3\text{-}3,5\text{-}Bu^t_2)_3$ и $(CF_3)_2(4\text{-}FC_6H_4)C–C(C_6H_4\text{-}4\text{-}F)(CF_3)_2$ [75]. Некоторые типичные примеры приведены на рис. 8.14.

Заметим, что из-за ширины интервалов межатомные расстояния для совершенно разных пар атомов могут совпадать. Например, значение 0,133 нм соответствует расстояниям C–F, C–O, C–N и C–C; аналогично значение 0,185 нм относится C–Br, C–S, C–Se, C–P и C–Si. Общепринятая классификация связей на одинарные, двойные и тройные используется для простоты, но часто связывание требует более тонкого и детализированного описания, чем подразумевается в этой упрощенной классификации. Значения энергии связей и сравнение их с энергиями связей других элементов 14-й группы см. на с. 353. Следует подчеркнуть, что межатомные расстояния можно определить экспериментально, в то время как приписываемые порядки связи зависят от теоретической модели, а оценка энергии связи в многоатомных молекулах еще и от различных предположений о распределении об-

Дополнение 8.6. Координационные числа углерода

КЧ	Примеры	Примечания
0	Атомы C	Высокая температура, низкое давление, газовая фаза
1	CO	Стабильный газ
	CH· (карбин)	Активные свободные радикалы (промежут. частицы)
2 (линейный)	CO_2, CS_2	Стабильные газ, жидкость
	HCN, HC≡CH, NCO^-, NCS^-	Ионы изоэлектронны CO_2 и COS соответственно
	$M(CO)_n$	Концевые группы M–CO иногда <180°
	RP=C=PR (R = 2,4,6-$Bu_3^tC_6H_2$)	Угол PCP 172,6° [63]
2 (уголковый)	$PH_3P{:}C{:}PPH_3$	Бис(илиды) с углом PCP 130,1° (и 143,8°) [64]
	$:CH_2$, $:CX_2$ (карбены)	Активные промежуточные частицы с 1 свободной парой электронов и одной свободной орбиталью (карбены нелинейны для X = H, F, OH, OMe, NH_2, но линейны, если X менее электроотрицателен, например BH_2, BeH, Li) [65]
	$\cdot CH_2\cdot$, $\cdot CPh_2\cdot$ (метилены)	Активные промежуточные частицы с 2 неспаренными электронами
3 (плоский)	COXY (X = H, Hal, OH, OR, Ar)	Стабильные оксогалогениды, карбонаты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и т.д.
	$[C(N{=}PCl_3)_3]^+[SbCl_6]^-$	Бесцветные кристаллы, полученные из $[C(N_3)_3]^+ + PCl_3$ [66]
	$M_m(CO)_n$	Кластеры карбонилов металлов с мостиковыми CO-группами: M–C(O)–M
	$[PhC(OMe)M(CO)_5]$	Стабильные металл-карбеновые комплексы, где M = Cr, W
	CH_3^+ (карбениевый ион)	Нестабильные промежуточные частицы с 1 свободной орбиталью [67]
3 (пирамидальный)	CH_3^-, CPh_3^- (карбанионы), RMgX	Нестабильные промежуточные частицы с 1 свободной парой электронов
	$Ph_3C\cdot$, $R_3C\cdot$ (свободные радикалы)	Парамагнитные частицы различной стабильности
3 (Т-образный)	$[Ta(=CH(CMe_3)_2(2,4,6,\text{-}Me_3C_6H_2)(PMe_3)_2]$	Уникальная молекула: атом H в экваториальной позиции, а угол Ta = C–CMe_3 равен 169° [68]
4 (тетраэдрический)	CX_4 и т.д.	4-Координационные ковалентные соединения, такие как CF_4, C_2H_6, CYXYZ и т.д.
	$M_m(CO)_n$	Кластеры карбонилов металлов с тройными мостиками CO-групп (т. 2, с. 268)
4 («качели», C_{2v})	$[Fe_4C(CO)_{13}]$	Карбидный атом μ_4-C в виде «шапки» над «бабочкой» Fe_4 [69]
5	Al_2Me_6	Металлорганические алкильные мостиковые соединения с трехцентровыми двухэлектронными связями (с. 246)
	$C_2B_4H_6$ и т.д.	Несколько устойчивых карборанов (с. 178)
	$[(\eta_5\text{-}C_5H_5)NiRu_3(CO)_9CCHBu^t]$	Атом C связан с $CHBu^t$ и M_4 («бабочка») [70]
	$[Os_5C(CO)_{13}HL_2]$	Карбидный атом μ_5-C связан со всеми 5 атомами Os [71]
	$[C\{AuPPh_3\}_5]^+BF_4^-$	Тригонально-бипирамидальный катион [72]
6	$C_2B_{10}H_{12}$ и т.д.	Несколько устойчивых карборанов (с. 182)
	$[C(AuPPh_3)_6]^{2+}[BF_3(OMe)]_2^-$	Октаэдрический двухзарядный катион [73]
7	$(LiMe)_4$ (кристаллы)	См. структуру на с. 106
8	Be_2C (антифлюорит)	См. структуру на с. 120
	$[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$	См. структуру на с. 466 (т. 2)

щей энергии в молекуле. Тем не менее анализ всей совокупности данных позволяет установить, что повышение порядка связи между двумя атомами сопровождается уменьшением длины связи и увеличением ее энергии. Аналогично при одном и том же порядке связи между атомом C и рядом других

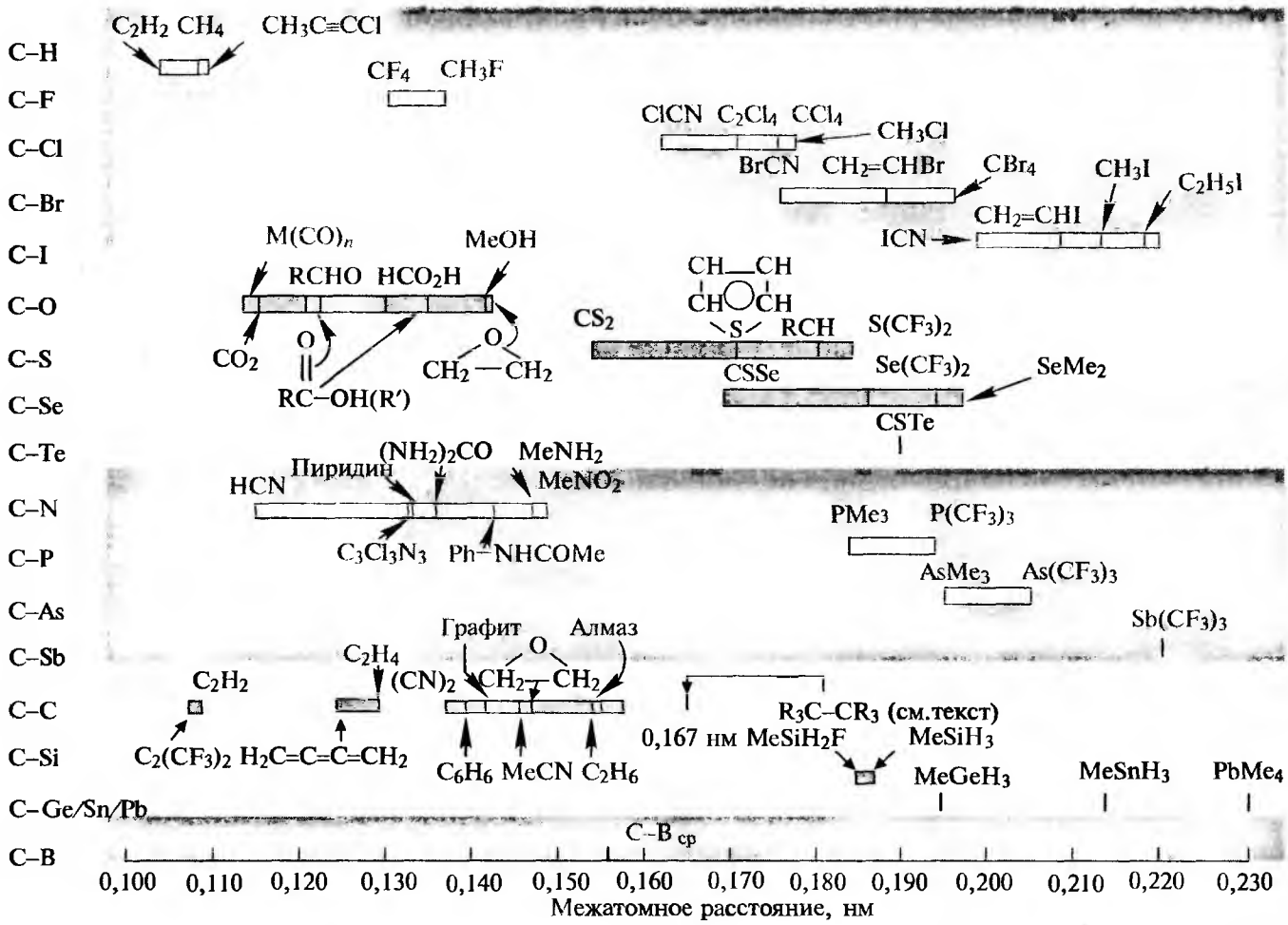


Рис. 8.14. Некоторые межатомные расстояния в соединениях углерода

элементов (C–X) энергия связи возрастает с уменьшением длины связи.

8.3. Соединения включения графита

Большое межплоскостное расстояние между параллельными слоями в графите дает основание полагать, что связи между слоями достаточно слабые. Этим объясняется достаточно легкое расщепление графита в базальной плоскости и хорошо известная мягкость кристаллов. Это также позволяет широкому кругу веществ внедряться между слоями с образованием слоистых соединений различного состава в мягких условиях. Эти реакции часто обратимы (в отличие от реакций с кислородом и фтором, обсуждавшихся выше), и при этом сохраняется исходная решетка графита. По структуре и свойствам эти соединения не похожи на те, с которыми мы встретились ранее, поэтому далее они рассмотрены подробнее. Их можно сравнивать с веществами, получаемыми интеркалацией в некоторые слоистые силикаты (с. 329).

О первом соединении графита и щелочного металла сообщалось в 1926 г.: C_8K бронзового цвета был получен прямой реакцией графита с парами калия при 300 °C. Подобным образом ведут себя Rb и Cs. При нагревании до ~360° и пониженном давлении металл постадийно удаляется с образованием ряда соединений включения: C_8M (бронзово-красный), $C_{24}M$ (голубовато-стальной), $C_{36}M$ (темно-синий), $C_{48}M$ (черный) и $C_{60}M$ (черный). Соединения могут быть также получены электролизом расплавов металлов с электродами из графита, реакцией графита с растворами металлов в жидком аммиаке или аминах, реакциями обмена с соединениями типа M/ароматический анион-радикал. Образование интеркалатов с Li и Na идет труднее, однако прямая реакция с графитом высокой чистоты при 500 °C дает C_6Li (латунного цвета), $C_{12}Li$ (медного цвета), $C_{18}Li$ (стального цвета). В реакции с нафталидом Li в ТГФ образуются $C_{16}Li$ и $C_{40}Li$. Соответствующая реакция графита с расплав-

ленным Na при 450 °C приводит к образованию $C_{64}Na$ (темно-фиолетовый), а реакция с нафталидом Na — к соединениям состава $C_{32}Na$ и $C_{120}Na$.

Кристаллическая структура C_8K показана на рис. 8.15,*а*: графитовые слои остаются неизменными, но шестиугольники атомов С расположены строго вертикально друг над другом, а не в порядке ···ABAB···, как в исходном α-графите. Между смежными слоями углерода находится слой атомов K, последние образуют соразмерную решетку, в которой расстояние между атомами K вдвое больше расстояния между центрами шестиугольников атомов С (рис. 8.15,*б*).

Изменение стехиометрии соединений включения при постадийном уменьшении содержания металла связано с изменением частоты расположения слоев металла между слоями углерода исходной решетки. Идеализированное представление такой модели показано на рис. 8.16.

На пути поиска правдоподобного механизма образования этих соединений встречается ряд сложностей. Дело в том, что прямой синтез соединения C_nM из соединения «смежной» стадии требует полного удаления атомов металла из одних слоев, и полного заполнения других слоев. Возможно, ситуация более сложная, и каждой стехиометрии соответствует набор разных соединений. Совсем недавно взаимодействием графита с расплавленным калием была синтезирована новая фаза с высоким содержанием металла; ее состав близок к C_4K. Структура включает двойные слои из атомов K между слоями графита; межплоскостное расстояние достигает при этом 0,850 нм [77].

Электрическое сопротивление интеркалационных соединений графита даже меньше, чем самого графита: сопротивление вдоль оси *a* снижено в ~10 раз, а вдоль оси *c* — в ~100 раз. Более того, в отличие от диамагнитного графита соединения включения проявляют парамагнетизм, зависящий от температуры (парамагнетизм Паули), и по электрическим свойствам похожи на металлы, у которых сопротивление растет с ростом температуры. Соответствующие данные приведены в табл. 8.2.

Удельное сопротивление и другие свойства C_nM дают основание полагать, что связывание происходит вследствие переноса электронов от атомов щелочного металла в зону проводимости графита. С этим выводом хорошо согласуется тот факт, что прямое включение металла в решетку графита наблюдается только для наиболее электроположительных элементов (1-я группа), хотя недавно (1974 г.) был обнаружен C_6Ba (первая энергия

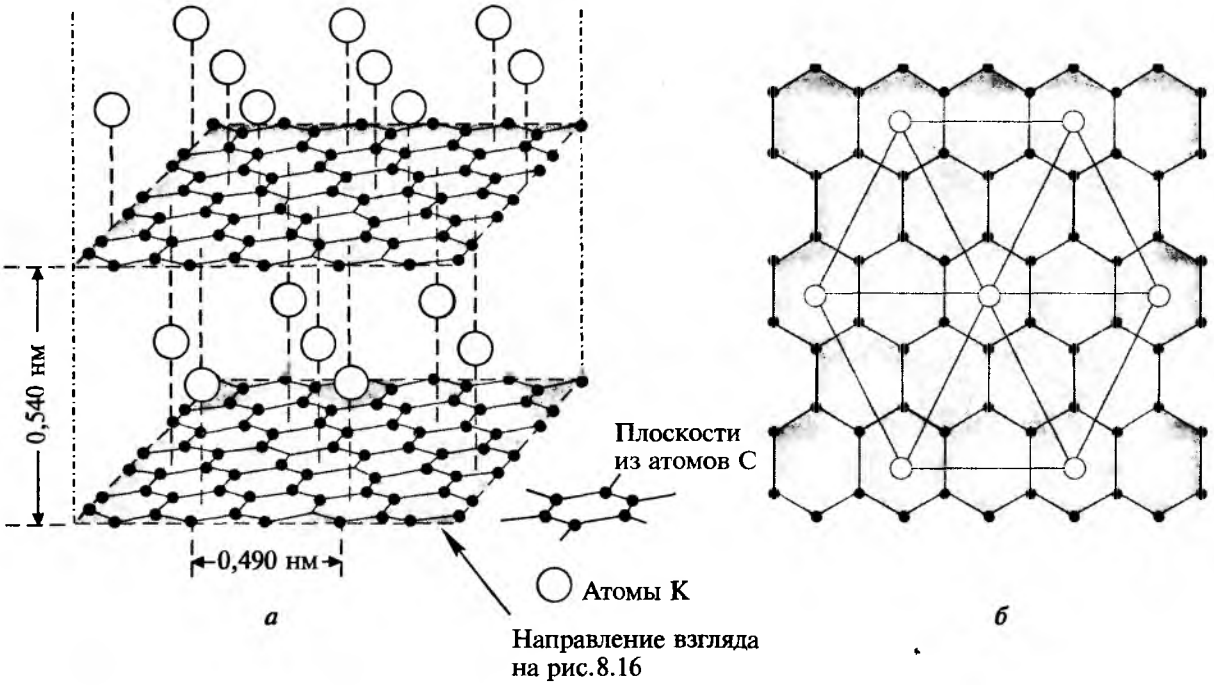


Рис. 8.15. *а* — Кристаллическая решетка C_8K, показана вертикальная упаковка графитовых слоев. Расстояние С–С внутри слоя практически совпадает с соответствующим расстоянием в исходном графите, но расстояние между слоями (0,540 нм) значительно больше, чем в графите (0,335 нм) из-за присутствия атомов K. Расстояние еще больше увеличивается при переходе к C_8Rb (0,561 нм) и к C_8Cs (0,595 нм). *б* — Треугольное расположение атомов K в C_8K. В интеркалатах других щелочных металлов $C_{12n}M$ отсутствует центральный атом M, что приводит к стехиометрии $C_{12}M$, если между всеми слоями атомов С есть слой атомов M, или же к стехиометрии $C_{24}M$, если атомами M заполнен только каждый третий слой, и т.д.

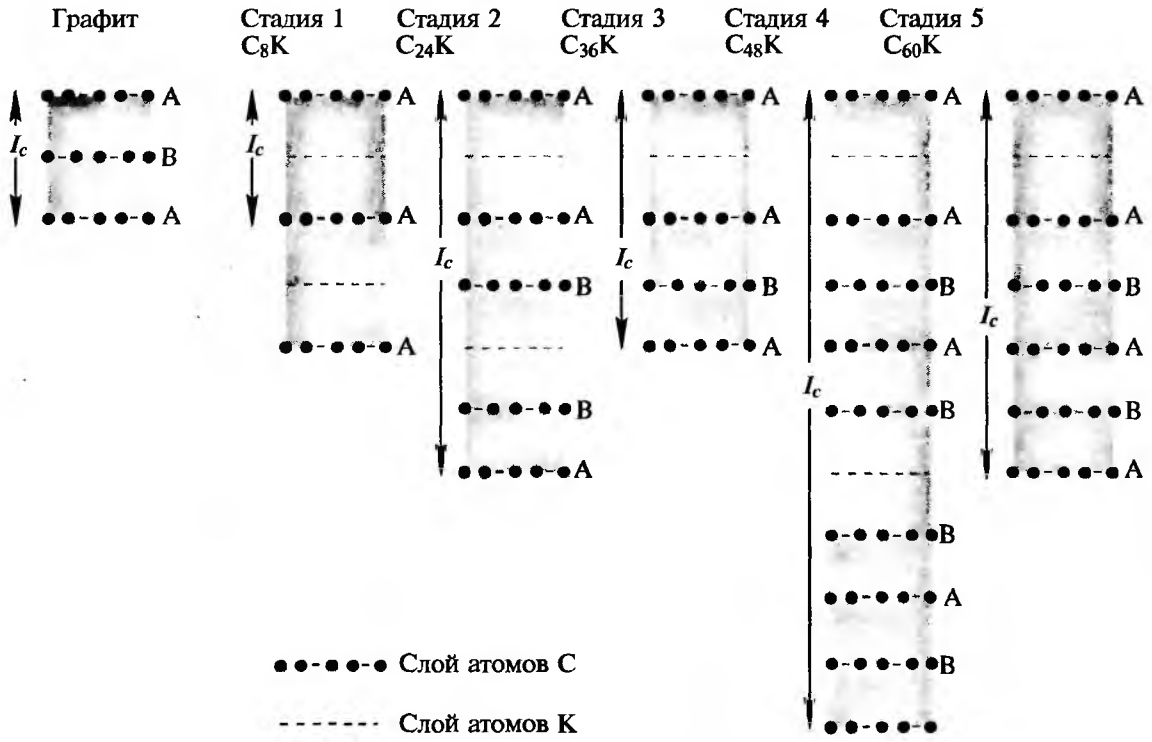


Рис. 8.16. Порядок чередования слоев из атомов углерода и металла вдоль оси *c* на различных стадиях (1–5) образования интеркалатов щелочных металлов. Из сравнения с рис. 8.15 видно, что горизонтальные плоскости на данном рисунке рассматриваются по диагонали. I_c — период повторяемости вдоль оси *c*

ионизации Ba по величине находится между энергиями ионизации Li и Na).

Соединения щелочных металлов с графитом чрезвычайно чувствительны к воздуху, а взаимодействие с водой может привести к взрыву. В целом их активность понижается с уменьшением энергии ионизации металла в последовательности Li > Na > K > Rb > Cs. В отличие от карбидов щелочных металлов M_2C_2 (с. 280), которые превращаются в углеводороды (например, ацетилен), взаимодействие интеркалатов щелочных металлов с H_2O или ROH при определенных условиях приводит к образованию только H_2, MOH и графита. Была обнаружена новая важная реакция C_8K, который при комнатной температуре спокойно реагирует с солями переходных металлов в тетрагидрофуране с образованием соответствующих слоистых соединений переходных металлов [78]:

$$n C_8K + MX_n \xrightarrow{\text{ТГФ}} C_{8n}M + n KX$$

Таблица 8.2. Сопротивление графита и его соединений включения

Вещество	ρ (90 K), Ом · см	ρ (285 K), Ом · см	ρ_{90}/ρ_{285}
α-Графит	37,7	28,4	1,33
C_8K	0,768	1,02	0,75
$C_{12}K$	0,932	1,15	0,81

Примерами могут служить реакции $Ti(OPr^i)_4$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $ZnCl_2$, которые дают $C_{32}Ti$, $C_{16}Mn$, $C_{24}Fe$, $C_{16}Co$, $C_{16}Cu$ и $C_{16}Zn$ соответственно.

Совершенно другие соединения включения с графитом образуют галогениды многих элементов, особенно те галогениды, которые сами имеют слоистую структуру или слабое межмолекулярное связывание. Первое такое соединение (1932 г.) было получено с $FeCl_3$. Хлоридные соединения включения в целом изучены лучше, хотя известны и интеркалаты фторидов и бромидов. Сообщалось о получении соединений включения следующих галогенидов:

HF; ClF_3, BrF_3, IF_5; XeF_5, $XeOF_4$

CrO_2F_2, SbF_3Cl_2, TiF_4

MF_5 (M = As, Sb, Nb, Ta,); UF_6

MCl_2 (M = Be; Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg)

MCl_3 (M = B, Al, Ga, In, Tl; Y; Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; Cr, Fe, Co; Ru, Rh, Au; I)

MCl_4 (M = Zr, Hf; Re, Ir; Pd, Pt)

MCl_5 (M = Sb; Mo; U)

MCl_6 (M = W, U); а также CrO_2Cl_2, UO_2Cl_2

Смеси $AlCl_3$ с Br_2, I_2, ICl_3, $FeCl_3$, WCl_6

Бромиды: $CuBr_2$, $AlBr_3$, $GaBr_3$; $AuBr_3$

Соединения включения обычно синтезируют нагреванием смеси реагентов, но иногда требуется присутствие свободного Cl_2, особенно в случае «неокисляющих» хлоридов, таких как $MnCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и т.д. Многие из этих соединений демонстрируют разные стадии интеркалации, на первой стадии вещества обычно голубого цвета. Общим свойством многих соединений включения галогенидов является их способность выступать в качестве акцепторов пары электронов (льюисовские кислоты). Другая характерная особенность — низкие температуры сублимации. Еще одно важное свойство — способность молекул, включенных в графит, формировать слоистую решетку, геометрически соответствующую исходной решетке графита. Например, в $C_{6,69}FeCl_3$ интеркалированный $FeCl_3$ имеет слоистую структуру, похожую на структуру самого $FeCl_3$: атомы Cl образуют почти плотнейшую упаковку с некоторыми искажениями, а вдоль оси *c* увеличивается неупорядоченность. Интеркалат «первой стадии» имеет приблизительный состав $C_{\sim 6-7}FeCl_3$, на «второй стадии» состав соответствует $C_{\sim 12}FeCl_3$, а на «третьей стадии» — $C_{\sim 24-30}FeCl_3$. Другое хорошо изученное соединение образует $MoCl_5$: слои плотноупакованных молекул Mo_2Cl_{10} чередуются вдоль оси *c* с «блоками» из четырех слоев графита.

В соединениях включения такого типа наблюдается частичный перенос заряда от графита к внедренной молекуле, что можно записать как $C_{70}^{+}Cl^{-} \cdot FeCl_2 \cdot 5FeCl_3$. Аналогично формулу соединения включения $AlCl_3$ (получаемого в присутствии свободного Cl_2) можно представить как $C_{27}^{+}Cl^{-} \cdot 3AlCl_3$ или $C_{27}^{+}AlCl_4^{-} \cdot 2AlCl_3$. Этим объясняется увеличение проводимости соединений графит–галогенид металла за счет образования положительно заряженных дырок вблизи верхнего края валентной зоны. Однако, несмотря на широкие исследования с применением разнообразных экспериментальных методов, структура этих соединений до сих пор окончательно не установлена и в описании связывания в этих соединениях мнения расходятся. В недавно опубликованной работе были изучены стадии реакции интеркалации для фторидов элементов главных групп (например, с применением ионных формул):

$$2C_{12}^{+}AsF_6^{-} + AsFe_3 \rightleftharpoons 3C_8AsF_5 \quad [79]$$

$$C_{12}^{+}GeF_5^{-} + {}^1/_2F_2 \rightleftharpoons C_{12}^{2+}GeF_6^{2-} \quad [80]$$

$$C_{24}^{+}SiF_5^{-} + 2PF_5 \longrightarrow SiF_4(г) + [C_{24}^{+}PF_6^{-} \cdot PF_5] \quad [81]$$

$$20\ ^\circ C \Big\| \pm PF_5(г)$$

$$24C + PF_5 + {}^1/_2F_2 \xrightarrow{20\ ^\circ C,\ 24-32\ ч} C_{24}^{+}PF_6^{-}$$

Взаимодействие галогенов с графитом сильно различается. Фтор реагирует с образованием CF, C_2F и C_4F (с. 273), в то время как жидкий Cl_2 медленно реагирует с образованием C_8Cl, а I_2 вообще не образует соединений включения. Напротив, Br_2 легко дает интеркалаты (в несколько стадий): C_8Br, $C_{12}Br$, $C_{16}Br$ и $C_{20}Br$. Кристаллографически были также изучены $C_{14}Br$ и $C_{28}Br$, но они могут представлять собой метастабильные фазы. Важная особенность внедрения Br_2 заключается в том, что оно может быть полностью предотвращено предварительным нанесением на базальную плоскость образца графита непроницаемого для Br_2 слоя. Слоистая структура голубого интеркалата C_8Br была доказана рентгенографически; его образование сопровождается существенным снижением электрического сопротивления графита — более чем в десять раз вдоль оси *a* и вдвое вдоль оси *c*. Были также синтезированы C_8ICl и $C_{36}ICl$.

Обнаружено, что соединения включения с графитом образуют многие оксиды, сульфиды и оксокислоты. Например, известны слоистые соединения с SO_3, N_2O_5 и Cl_2O_7 (с SO_2, NO или NO_2 — нет). Оксиды CrO_3 и MoO_3, как и некоторые сульфиды (V_2S_3, Cr_2S_3(+S), WS_2, PdS(+S) и Sb_2S_5), легко образуют соединения включения. Нитраты и оксонитраты металлов также дают интеркалаты, например $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zr(NO_3)_4$, $CrO_2(NO_3)_2$, $NbO(NO_3)_3$ и $TaO(NO_3)_3$. Недавно были обнаружены соединения включения состава $[C_{28}MoO_2(NO_3)_2 \cdot 0{,}3N_2O_5]$ [82].

Обратимая интеркалация различных оксокислот в условиях окислительного процесса приводит к слоистым «солям» графита; некоторые из них известны уже более ста лет и в настоящее время их структура хорошо изучена. Например, образование голубого соединения, соответствующего «первой стадии» взаимодействия графита с концентрированной H_2SO_4, можно описать следующим идеализированным уравнением:

$$24C + 3H_2SO_4 + {}^1/_4O_2 \longrightarrow C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$$

Общая стехиометрия близка к $C_8H_2SO_4$, а структура похожа на структуру C_8K (с. 277), различия проявляются лишь в чередовании углеродных

слоев вдоль оси *c* (в данном случае ···ABAB···). Установлено существование и изучены свойства нескольких фаз, соответствующих дальнейшим «стадиям» (2, 3, 4, 5, 11). Образование соединения включения сопровождается заметным уменьшением электрического сопротивления. Аналогично может быть синтезирован ряд нитратов графита, например $C^{+}_{24}NO^{-}_{3}\cdot 2HNO_3$ (голубой), $C^{+}_{48}NO^{-}_{3}\cdot 3HNO_3$ (черный) и т.д. Среди других оксокислот, способных внедряться в графит (особенно в условиях электролиза), $HClO_4$, HSO_3F, HSO_3Cl, H_2SeO_4, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, H_3AsO_4, CF_3CO_2H, CCl_3CO_2H и т.д. Степень интеркалации зависит и от силы кислоты, и от ее концентрации. Эти реакции следует учитывать в технологических процессах, так как они могут приводить к набуханию и разрушению графитовых электродов, используемых во многих электролитических ячейках.

8.4. Карбиды

Углерод образует бинарные соединения с большинством элементов. В этом разделе рассматриваются соединения с металлами. Соединения с водородом, галогенами, кислородом и халькогенами обсуждаются в последующих разделах. Фуллериды металлов и эндоэдрические металлофуллерены уже были рассмотрены ранее (с. 270, 272 соответственно), а металлокарбоэдрены описаны в этом разделе (с. 283). Карбид кремния обсуждается на с. 317. Общие методы синтеза карбидов металлов следующие [83].

1. Прямое соединение элементов при температуре выше ~2000 °C.
2. Реакция оксида металла с углеродом при высокой температуре.
3. Реакция нагретого металла с газообразным углеводородом.
4. Реакция ацетилена с электроположительными металлами в жидком аммиаке.

Попытки классифицировать карбиды в соответствии со структурой или типом связи встречаются с теми же трудностями, что и в случае гидридов (с. 68) или боридов (с. 145), и по тем же причинам. Общие закономерности для всех трех групп соединений похожи: это преимущественно полярные (ионные) соединения в случае электроположительных металлов, ковалентные (молекулярные) — в случае электроотрицательных неметаллов, несколько более сложные (карбиды внедрения) для элементов середины *d*-блока. Есть несколько элементов, для которых карбиды либо плохо изучены, либо нестабильны, либо вообще не существуют. Это в основном переходные элементы 11-й и 12-й групп, платиновые металлы и постпереходные металлы 13-й группы.

Солеобразные карбиды, содержащие отдельные «анионы» C, иногда называют «метанидами», так как при их гидролизе преимущественно образуется метан. Подробнее других описаны Be_2C и Al_4C_3. Из этих примеров четко видно, как важен небольшой компактный катион. Be_2C синтезируют из BeO и C при 1900–2000 °C; он кирпично-красного цвета, имеет структуру антифлюорита (с. 120), разлагается до графита при нагревании выше 2100 °C. Расчеты методом *ab initio* дают основание предположить, что структура имеет преимущественно ионный характер с зарядами, близкими к формуле $Be^{2+}_2C^{4-}$ [84]. Al_4C_3, получаемый прямым соединением простых веществ в электрической печи, представляет собой бледно-желтые кристаллы с температурой плавления 2200 °C. У него сложная слоистая структура, образованная соединенными $\{AlC_4\}$-тетраэдрами двух типов. Этим определяется присутствие двух типов атомов C: один из них окружен деформированным октаэдром из 6 атомов Al на расстоянии 0,217 нм, другой — 4 атомами Al на расстояниях 0,190–0,194 нм и пятым атомом Al на расстоянии 0,221 нм. Минимальное расстояние C···C равно 0,316 нм, т.е. связи между атомами C нет. Хотя формально молекулу Al_4C_3 можно записать в ионной форме $(Al^{3+})_4(C^{4-})_3$, такое значительное разделение зарядов вряд ли происходит при наблюдаемых межатомных расстояниях.

Карбиды, содержащие группу C_2, хорошо известны. Примерами служат ацетилениды (этиниды) щелочных металлов $M^{I}_2C_2$, щелочноземельных металлов $M^{II}C_2$ и лантанидов LnC_2 и Ln_2C_3, т.е. $Ln_4(C_2)_3$. Соответствующие соединения с металлами 11-й группы (Cu, Ag, Au) взрывоопасны, а с элементами 12-й группы (Zn, Cd, Hg) — плохо изучены. $M^{I}_2C_2$ лучше всего синтезировать взаимодействием C_2H_2 с раствором щелочного металла в жидком аммиаке. Это бесцветные кристаллические вещества, бурно реагирующие с водой и окисляющиеся до карбонатов при нагревании на воздухе. Карбиды $M^{II}C_2$ можно получить нагреванием щелочноземельного металла с ацетиленом до температуры выше 500 °C. Наиболее важное соединение в этой группе — CaC_2; он производится в огромных масштабах: мировое производство в 1982 г. составило 6,4 млн т. Карбид кальция используется как главный источник ацетилена в химической промышленности и для ацетиленовой сварки.

Максимум производства карбида кальция в США пришелся на 1964 г. и составил 1,03 Мт, но затем оно существенно снизилось, так как ацетилен стал доступен из нефтехимического сырья, из термического крекинга углеводородов и как побочный продукт в производстве C_2H_4. В последние 20 лет производство CaC_2 в США было ниже 250 000 т в год (236 000 т в 1990 г.). В настоящее время главные производители — Европа (3,25 Мт/год) и Азия/Австралия (2,42 Мт/год).

В промышленности CaC_2 производится по эндотермической реакции взаимодействия известняка и кокса:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2200–2250\,^\circ C} CaC_2 + CO;$$

$$\Delta H = 465{,}7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последующий гидролиз идет с большим выделением тепла и нуждается в строгом контроле:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2;$$

$$\Delta H = -120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Другая промышленно важная реакция CaC_2 связана с его способностью связывать N_2 из воздуха с образованием цианамида кальция:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000–1200\,^\circ C} CaCN_2 + C;$$

$$\Delta H = -296 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Последний легко гидролизуется до цианамида H_2NCN и потому широко используется как удобрение (с. 303).

Чистый CaC_2 — бесцветное твердое вещество с температурой плавления 2300 °С. В лабораторных масштабах он может быть получен пропусканием ацетилена через раствор Ca в жидком NH_3 с последующим разложением образовавшегося комплекса при пониженном давлении и температуре ~325 °С:

$$Ca(NH_3(ж)) + 2C_2H_2 \xrightarrow{-80\,^\circ C} H_2 + CaC_2 \cdot C_2H_2$$

$$\xrightarrow{325\,^\circ C} CaC_2 + C_2H_2$$

Существует по крайней мере четыре кристаллические формы CaC_2; при комнатной температуре устойчива модификация с искаженной тетрагональной структурой типа NaCl (рис. 8.17), в которой группы C_2 ориентированы вдоль оси *c*. Этиниды Mg, Sr и Ba имеют такую же структуру и тоже гидролизуются с образованием ацетилена. Кроме того, BaC_2 абсорбирует N_2 из атмосферного воздуха с образованием $Ba(CN)_2$ (ср. с CaC_2).

Известны карбиды, содержащие почти линейные группы C_3^{4-}, например Li_4C_3, Mg_2C_3, а недавно были описаны соединения $Ca_3C_3Cl_2$ и Sc_3C_4

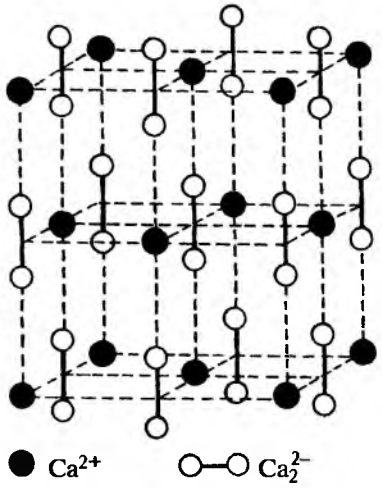


Рис. 8.17. Кристаллическая структура тетрагонального CaC_2, напоминающая структуру NaCl (с. 230). При температуре выше 450 °С параллельная ориентация групп C_2 нарушается и структура становится кубической

[85]. Так, $Ca_3C_3Cl_2$ образуется в виде прозрачных красных кристаллов при нагревании $CaCl_2$ с графитом в запаянной танталовой капсуле (900 °С, в течение 1 дня): расстояние C–C 0,1346 нм, угол 169,0°. Карбид Sc_3C_4 — вещество серо-черного металлического цвета, проявляющее парамагнетизм Паули. Оно содержит ионы C^{4-} и C_2^{2-}, а также «лишние» электроны и ионы C_3^{4-} (C–C 0,1342 нм, угол 175,8°). Состав этого карбида можно представить следующим образом: $10Sc_3C_4 \equiv [(Sc^{3+})_{30}(C^{4-})_{12} \cdot (C_2^{2-})_2(C_3^{4-})_8(e^-)_6]$ [85].

Карбиды лантанидов и актинидов можно получить нагреванием M_2O_3 с углеродом в электрической печи или дуговым плавлением прессованных таблеток из простых веществ в инертной атмосфере. Они содержат частицы C_2 и имеют стехиометрию MC_2 или $M_4(C_2)_3$. Карбиды MC_2 имеют структуру CaC_2 или родственную структуру более низкой симметрии, в которой частицы C_2 расположены под прямым углом к оси *c* ортогональной ячейки типа NaCl [86]. Они проявляют бо́льшую активность, чем карбиды щелочноземельных металлов: легко вступают во взаимодействие с атмосферным кислородом и гидролизуются с образованием сложной смеси углеводородов. Причина этой активности в более сложной электронной структуре. Действительно, LnC_2 — проводники металлического типа (а не изоляторы, как CaC_2). Наиболее точно они могут быть представлены как этиниды Ln^{III} с дополнительным электроном, частично делокализованным в зоне проводимости кристалла. Этим объясняется выделение при гидролизе как H_2, так и C_2H_2, а также одновременное образование вос-

становленных продуктов C_2H_4 и C_2H_6 наряду с различными другими углеводородами вплоть до C_6H_{10}:

$$LnC_2 + 3H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + C_2H_2 + [H]$$

Интересная особенность этинидов MC_2 и $M_4(C_2)_3$ — варьирование расстояния C–C в рядах карбидов лантанидов и актинидов (по данным нейтронографии). Ниже приведены типичные значения (в нм):

CaC_2	YC_2	CeC_2	LaC_2	UC_2
0,1192	0,1275	0,1283	0,1303	0,1350
$La_4(C_2)_3$	$Ce_4(C_2)_3$	$U_4(C_2)_3$		
0,1236	0,1276	0,1295		

Расстояние C–C в CaC_2 близко к расстоянию в ацетилене (0,1205 нм); было выдвинуто предположение, что наблюдаемое увеличение этого расстояния в карбидах лантанидов и актинидов обусловлено частичной локализацией дополнительного электрона на разрыхляющей орбитали иона этинида $[C{\equiv}C]^{2-}$ (см. т. 2, с. 273). В сесквикарбидах с соотношением C : M = 1,5 эффект проявляется существенно слабее, чем в дикарбидах. Соединения EuC_2 и YbC_2 отличаются от других LnC_2 по параметрам решетки и поведению при гидролизе; это может быть связано с относительной стабильностью Eu^{II} и Yb^{II} (т. 2, с. 555).

Лантаниды образуют также карбиды с высоким содержанием металла (со стехиометрией M_3C), в которых отдельные атомы C случайным образом распределены по 1/3 октаэдрических позиций ионов хлора в структуре типа NaCl. Некоторые актиниды (например, Th, U, Pu) образуют монокарбиды MC, в которых заняты все октаэдрические позиции Cl в решетке NaCl. Эта стехиометрия наблюдается также у ряда карбидов переходных металлов начала *d*-блока, например M = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W. Эти соединения следует рассматривать как карбиды внедрения; в этом отношении лантаниды и актиниды занимают промежуточное положение в классификации карбидов, как и в случае гидридов (с. 70).

Карбиды внедрения — это тугоплавкие, чрезвычайно твердые, нелетучие материалы, сохраняющие многие характерные свойства металлов (блеск, металлическую проводимость) [87]. Приводимые в литературе температуры плавления часто находятся в интервале 3000–4000 °C. Название «карбиды внедрения» связано с тем, что атомы C в них занимают октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке атомов металла, хотя расположение последних не всегда такое же, как в самом металле. Размеры атомов металла должны быть достаточно большими, чтобы образовалась пустота, где мог бы разместиться атом C. Критический радиус атома M около 0,135 нм: все переходные металлы, упоминавшиеся в предыдущем абзаце, имеют для КЧ 12 радиус >0,135 нм, в то время как металлы с меньшим радиусом (например, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) не образуют карбиды состава MC, их карбиды внедрения имеют более сложную структуру (см. ниже). Если плотнейшая упаковка атомов M гексагональная (h), а не кубическая (c), то две октаэдрические пустоты с обеих сторон слоя M находятся непосредственно друг над другом и только одна из них занята углеродом. В результате возникает стехиометрия M_2C, как в V_2C, Nb_2C, Ta_2C и W_2C. Когда размещение атомов металла меняется, получаются карбиды с промежуточной стехиометрией, например Mo_3C_2 (hcc) и V_4C_3 (hhcc). Известны также упорядоченные дефектные структуры типа NaCl, например V_8C_7 и V_6C_5, иллюстрирующие разнообразие стехиометрий, встречающихся в карбидах внедрения. В отличие от «ионных» карбидов, карбиды внедрения не взаимодействуют с водой и вообще очень инертны, хотя некоторые из них при нагревании выше 1000 °C вступают в реакцию с воздухом; большинство таких карбидов разрушается под действием концентрированной HNO_3 или HF. Высокая твердость и инертность WC и TaC привели к их широкому использованию в высокоскоростных режущих инструментах.

Существует большое число карбидов Cr, Mn, Fe, Co и Ni. Они очень сложны структурно и имеют огромное промышленное значение. Так, цементит Fe_3C — важный компонент стали (т. 2, с. 404). В табл. 8.3 перечислены примеры типичных стехиометрий, однако следует отметить, что некоторые фазы могут существовать в определенном интервале составов.

Структуры с наибольшим содержанием металла часто сходны со структурами соответствующих боридов с высоким содержанием M (а также силицидов, германидов, фосфидов, арсенидов, сульфидов и селенидов). В них атом неметалла окружен тригональной призмой из атомов M с 0, 1, 2 или 3 дополнительными соседями за четырехугольными гранями призмы (с. 147). Примерами могут служить Fe_3C (цементит), Mn_3C и Co_3B, Mn_5C_2 и Pd_5B_2, Cr_7C_3 и Re_7B_3. Известно также большое число тройных карбидов, карбонитридов и оксокарбидов.

Карбиды Cr, Mn, Fe, Co и Ni значительно более активны, чем карбиды внедрения переходных металлов начала *d*-блока. Они быстро гидролизу-

Таблица 8.3. Стехиометрия некоторых карбидов переходных металлов

V_2C, V_4C_3	$Cr_{23}C_6$	$Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$	Fe_3C, Fe_7C_3	Co_3C	Ni_3C
V_6C_5, V_8C_7	Cr_7C_3	Mn_3C, Mn_5C_2	Fe_2C	Co_2C	
VC	Cr_3C_2	Mn_7C_3			

ются разбавленной кислотой, а иногда даже водой с образованием H_2 и смеси углеводородов. Например, при гидролизе карбидов M_3C образуются H_2 (75%), CH_4 (15%) и C_2H_6 (8%) вместе с небольшими количествами высших углеводородов.

Металлокарбоэдрены (меткары)

Совершенно новый тип бинарных карбидов металлов, напоминающих фуллерены (с. 264), был случайно обнаружен в 1992 г. [88]. При испарении металлического Ti в лазерном плазменном реакторе в присутствии He, содержащего углеводороды (метан, этилен, ацетилен и бензол), в масс-спектре выходящего пучка был один доминирующий пик с массой 528, соответствующий Ti_8C_{12} [основной изотоп ^{48}Ti (73,8%): $(8 \cdot 48) + (12 \cdot 12) = 528$]. Детальное изучение распределения изотопов подтвердило молекулярную формулу. Предполагаемая структура показана на рис. 8.18,*а*. Она представляет собой пентагональный додекаэдр симметрии T_h, состоящий из 12 сочлененных пятиугольников Ti_2C_3. Каждый атом Ti связан с тремя атомами C σ-связями, а каждый атом C связан с двумя атомами Ti и одним атомом C.

Аналогичная структура, состоящая только из атомов C (C_{20}), не может быть стабильной из-за сильного внутреннего напряжения (это был бы наименьший возможный фуллерен, с. 265). Заметим, однако, что додекаэдрен $C_{20}H_{20}$, известен [89]. Структура Ti_8C_{12} может быть также описана как куб из слабо связанных атомов Ti, над каждой гранью которого располагается группа C_2 (рис. 8.18,*б*). Рассчитанные расстояния таковы [90]: Ti···Ti 0,302 нм, Ti–C 0,199 нм, C–C 0,140 нм (подразумевается наличие кратного связывания: ср. с 0,140 нм в бензоле). Для Ti_8C_{12} была также предложена альтернативная структура с симметрией T_h [90], которая, по расчетам, должна быть ниже по энергии. В этой структуре восемь атомов Ti образуют четырехшапочный тетраэдр, в котором шесть граней Ti_4 образуют конформацию «бабочки»; каждая грань Ti_4 включает также группу C_2, как показано на рис. 8.18,*в*.

Методом масс-спектрометрии были обнаружены и другие соединения рассматриваемой группы M_8C_{12} (M = V, Zr, Hf). Есть также некоторые свидетельства в пользу существования высших членов ряда, например $Zr_{13}C_{22}$, $Zr_{14}C_{23}$, $Zr_{18}C_{29}$ и $Zr_{23}C_{32}$, которые могут представлять собой сочленение нескольких кластеров. В литературе также обсуждается возможность существования супер-пентагонального кластера $M_{30}C_{45}$ с симметрией D_{5h} [91].

Как и в случае фуллеренов, дальнейшее детальное изучение зависит от разработки эффективных методов синтеза значимых количеств меткаров. Макроскопические количества Ti_8C_{12} и V_8C_{12} были получены в электрической дуге постоянного тока

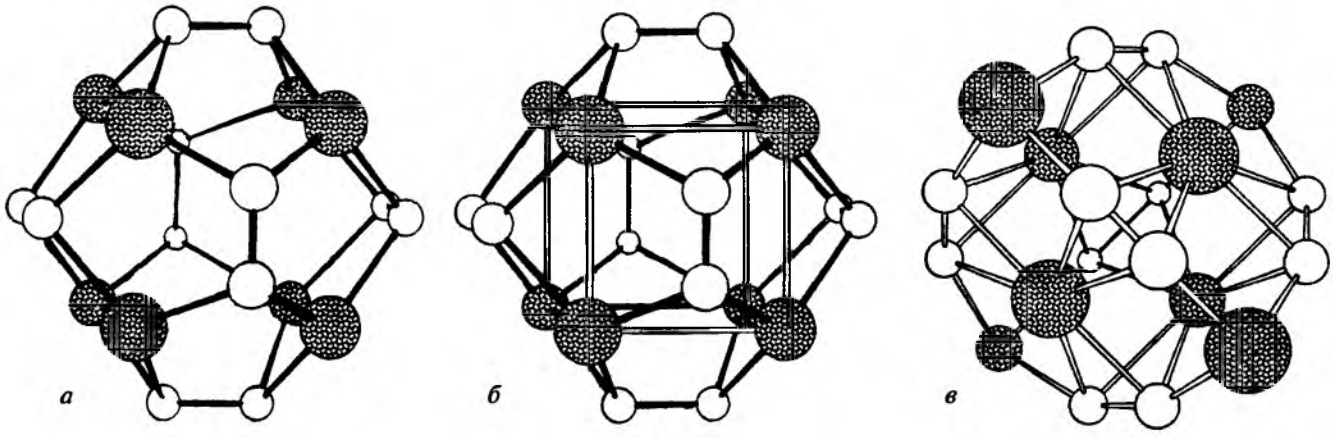


Рис. 8.18. Предполагаемая структура Ti_8C_{12} — пентагональный додекаэдр (*а*). Та же структура, представленная как куб Ti_8 с группой C_2 в виде «шапки» над каждой гранью (*б*). Альтернативная структура T_h (см. текст) (*в*)

с использованием электродов из спрессованной смеси порошков металла и графита с He в качестве охлаждающего агента [92]. В образующейся саже содержалось около 1% устойчивого на воздухе M_8C_{12} и немного C_{60} (неустойчивого на воздухе). Об изучении растворов данных пока нет, но есть масс-спектрометрические свидетельства существования $Ti_8C_{12}L_8$ ($L = NH_3$, ND_3, H_2O), а также $Ti_8C_{12}(MeOH)_4$.

8.5. Гидриды, галогениды и оксогалогениды

Способность атомов C к катенации (т.е. к образованию связей с такими же атомами) ярче всего проявляется в соединениях с водородом. Разнообразные углеводороды встречаются в нефтяных отложениях и во многих других формах, они образуют различные гомологические ряды, в которых атомы C связаны в цепи, разветвленные цепи и кольца. Изучение этих соединений и их производных составляет предмет органической химии и в полном объеме обсуждается во многих учебниках и монографиях. Мы вернемся к этому вопросу далее (на с. 353) при обсуждении других элементов 14-й группы, у которых склонность к катенации значительно меньше. Метан CH_4 может служить моделью молекулярных соединений углерода с тетраэдрической координацией атома C. Некоторые свойства метана приведены в табл. 8.4, там же для сравнения даны соответствующие характеристики галогенидов углерода.

Ненасыщенные углеводороды, такие как этилен (C_2H_4), ацетилен (C_2H_2), бензол (C_6H_6), циклооктатетраен (C_8H_8) и циклические радикалы, подобные циклопентадиенилу (C_5H_5) и циклогептатриенилу (C_7H_7), образуют многие металлоорганические комплексы, выступая в роли эффективных лигандов по отношению к металлу (т. 2, с. 270–282).

Метан проявляет уникальную среди углеводородов термодинамическую стабильность. Из этого следует, что пиролитическое превращение его в другие углеводороды энергетически невыгодно, и равновесие смещено в сторону метана. Этим метан существенно отличается от боранов: умеренное нагревание B_2H_6 или B_4H_{10}, например, легко приводит к образованию смесей высших боранов (с. 162). В природе существуют большие запасы CH_4, но значительная часть его тратится в факелах, горящих над вышками на нефтяных месторождениях. Дело в том, что транспортировка его экономически невыгодна. Однако в случае удобного расположения, как, например, в Северном море, натуральный газ перекачивается по трубам на берег, где он используется в качестве топлива в быту и промышленности, а также как химическое сырье. Метан следует за CO_2 в ряду газов, приводящих к «парниковому эффекту» (с. 258); на него приходится 15–20% глобального атмосферного потепления ($CO_2 > 50\%$). Главные источники атмосферного метана — естественные болота (25%), рисовые поля (22%), животные (в основном домашние жвачные животные) (17%) и добыча угля в шахтах (16%). Всего образуется ~460 млн т метана в год.

К последним достижениям в области химии углеводородов относятся синтез и определение молекулярной структуры тетраэдрического производного $C_4Bu^t_4$ (**1**) [93], тетраэтинилметана $C(C{\equiv}CH)_4$, т.е. C_9H_4 [94], тетраэтинилэтилена $C_2(C{\equiv}CH)_4$, т.е. $C_{10}H_4$ (**2**) [95], и [1.1.1]пропеллана (**3**), молекула которого характеризуется большим внутренним напряжением [96], а также синтез самых крупных из всех до сих пор синтезированных мономерных углеводородных молекул — дендримеров полифенилэтилена $C_{1134}H_{1146}$ и $C_{1398}H_{1278}$ (молекулярные массы 14777,6 и 18079,6 соответственно) [97]. Возрастает интерес к углеводородным солям $R_1^+R_2^-$. Первым полученным соединением этого класса было устойчивое зеленовато-черное кристалличес-

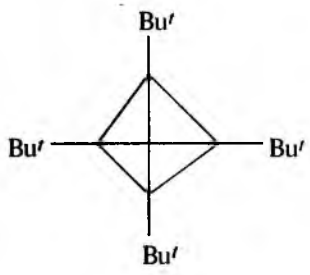
Таблица 8.4. Некоторые свойства метана и соединений CX_4

Свойство	CH_4	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
Т. пл., °C	−182,5	−183,5	−29,9	90,1	171 (разлаг.)
Т. кип., °C	−161,5	−128,5	76,7	189,5	~130 (возг.)
Плотность, г · см$^{-3}$ (при T, °C)	0,424 (−164)	1,96 (−184)	1,594 (20)	2,961 (100)	4,32 (20) (тв)
$-\Delta H°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	74,87	679,9	106,7 (г) 139,3 (ж)	160 (ж)	–
Энергия связи $X_3C{-}X$, кДж · моль$^{-1}$	435	515	295	235	–

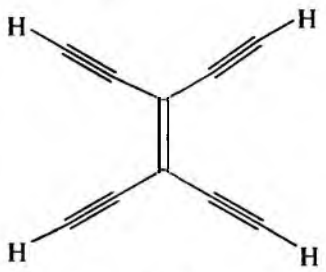
кое соединение состава $C_{48}H^{+}_{51}C_{61}H^{-}_{39}$ (плавится при 230 °C с разложением). Оно было получено перемешиванием растворов в ТГФ карбокатиона Аграната (**4**) и карбаниона Куна (**5**) [98]. Особый интерес представляет ковалентный молекулярный углеводород R_3–R_2 (**6**), существующий в растворе в хлороформе, но кристаллизующийся при выпаривании или охлаждении с образованием ионной соли $R^{+}_{3}R^{-}_{2}$ (**7**) [99]. Обратимое ионно-ковалентное равновесие напоминает аналогичное поведение некоторых галогенидов, таких как $AlCl_3$ (с. 224), PCl_5 (с. 466), $TeCl_4$ (т. 2, с. 123), и т.д.

Ранее уже кратко упоминались производные фуллерена типа $C_{60}H_n$ (с. 268), $C_{60}H_2$ (с. 272), $C_{61}H_2$ (с. 272) и гиперкоординационные неклассические карбониевые ионы (с. 274).

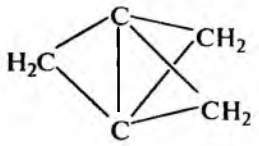
Обратимся к простым галогенидам углерода. Тетрафторметан (CF_4) — исключительно устойчивый газ с температурой плавления, близкой к температуре плавления CH_4 (см. табл. 8.4). В лабораторных масштабах он может быть получен взаимодействием SiC с F_2 либо фторированием CO_2, CO или $CoCl_2$ фторидом серы SF_4. В промышленности его производят путем быстрой реакции F_2 с CF_2Cl_2 или CF_3Cl либо электролизом MF или MF_2 с использованием графитового анода. Чистый CF_4 впервые был получен в 1926 г.; C_2F_6 был выделен в 1930 г., а C_2F_4 — в 1933 г., но различные гомологические ряды фторуглеродов были выделены и идентифицированы только после 1937 г. Замещение H на F существенно повышает и термическую устойчивость, и химическую инертность соединения вследствие большой прочности связи C–F (табл. 8.4). Соответственно, фторуглероды устойчивы по отношению к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям и вообще к боль-



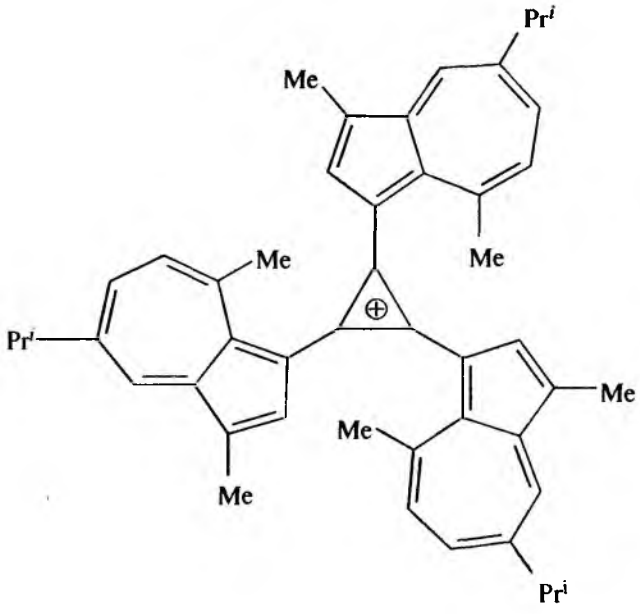
(**1**)



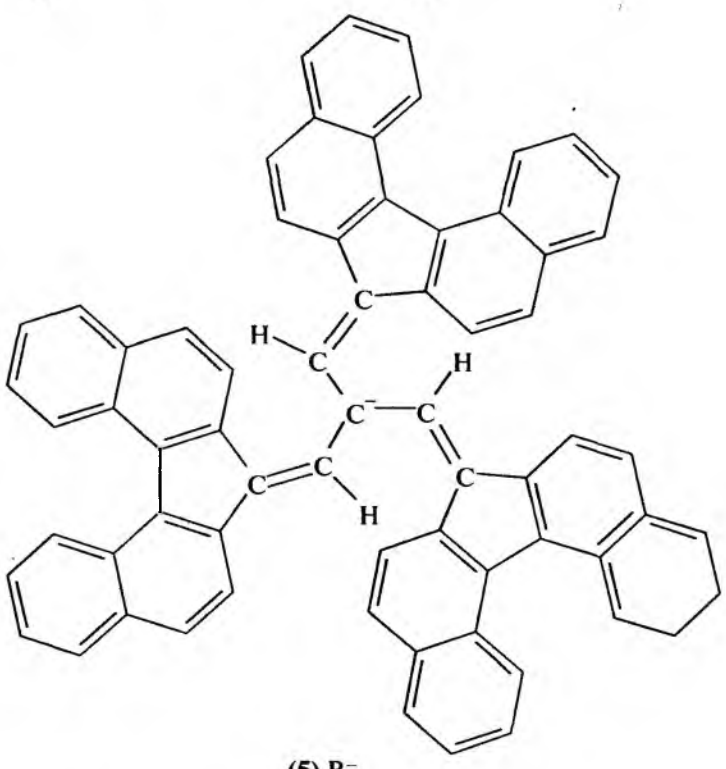
(**2**)



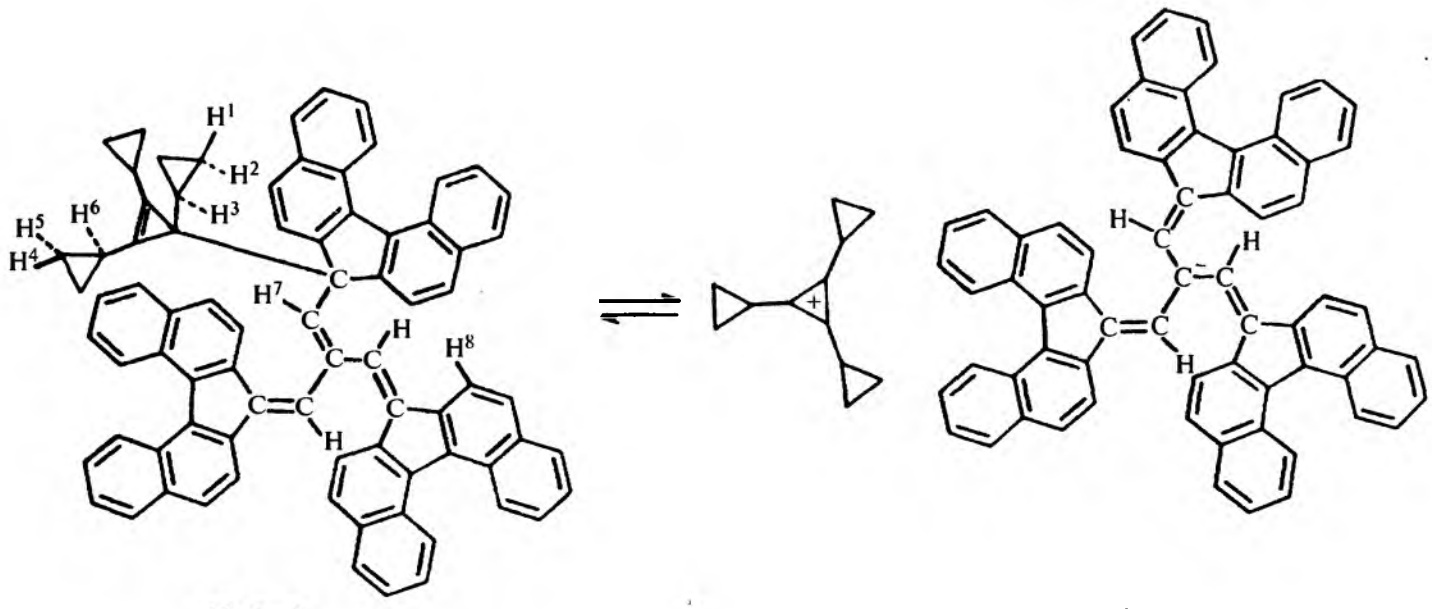
(**3**)



(**4**) R_1^+



(**5**) R_2^-



(6) R_3–R_2 (7) $R_3^+R_2^-$

шинству химических веществ вплоть до 600 °C. Они не смешиваются ни с водой, ни с углеводородными растворителями, а в комбинации с другими веществами они придают водо- и грязеотталкивающие свойства бумаге, различным тканям и материалам [100]. Тетрафторэтилен (C_2F_4) может полимеризоваться с образованием химически инертного термостойкого пластика политетрафторэтилена (тефлона), обладающего чрезвычайно низким коэффициентом трения. Растет его применение в качестве защитного покрытия для антипригарной кухонной посуды, в бритвенных лезвиях и подшипниках. Тефлон производят частичным фторированием хлороформа под действием HF в присутствии $SbFCl_4$ в качестве катализатора с дальнейшим термолизом CF_2ClH до C_2F_4 и последующей полимеризацией:

$$CCl_3H \longrightarrow CF_2ClH \xrightarrow{\Delta} C_2F_4 \longrightarrow (C_2F_4)_n$$

Как лиганды C_2F_4 и другие ненасыщенные фторуглероды заметно отличаются от алкенов (т. 2, с. 271).

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 — растворитель с характерным запахом, используемый как в лаборатории, так и в промышленности. Обычно его получают реакцией CS_2 или CH_4 с Cl_2. Применение его в качестве растворителя несколько уменьшилось из-за его токсичности, но CCl_4 все еще широко используется в качестве промежуточного вещества в синтезе фреонов, таких как $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и CF_3Cl [100]:

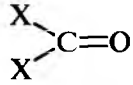
$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbFCl_4} CFCl_3 + HCl$$

$$CFCl_3 + HF \xrightarrow{SbFCl_4} CF_2Cl_2 + HCl$$

Катализатор, используемый в этих реакциях, образуется при взаимодействии HF и $SbCl_5$. Фреоны проявляют уникальное сочетание свойств, делающих их идеальными хладагентами и пропеллентами. У них низкие температура кипения, вязкость и поверхностное натяжение, высокая плотность, они нетоксичны, не воспламеняются, не имеют запаха, химически инертны и термически устойчивы. Чаще всего используется CF_2Cl_2 (т. кип. –29,8 °C). В 1960-х гг. рынок фреонов и других фторуглеродов быстро расширялся: только в США в 1964 г. производство превысило 200 000 т (417 000 т в 1990 г.), мировое же производство было почти в три раза больше. Уже в 1977 г. производство баллончиков с аэрозолями составило $2{,}4 \cdot 10^9$ штук. Однако при этом растет озабоченность тем, что хлорфторуглероды из аэрозолей постепенно проникают в верхние слои атмосферы, где они могут через ряд сложных химических реакций приводить к разрушению озонового слоя Земли (с. 567). По этой причине в США с 15 октября 1978 г. началось принудительное свертывание именно этого применения фреонов; объем производства хлорфторуглеродов ограничивается Монреальским Протоколом, принятым в сентябре 1981 г.

Тетрабромметан CBr_4 — светло-желтое твердое вещество, значительно менее устойчивое, чем более легкие тетрагалогениды углерода. Его получают бромированием CH_4 бромом Br_2 или HBr или, что удобнее, взаимодействием CCl_4 с Al_2Br_6 при 100 °C. Закономерное снижение термической стабильности сохраняется и при переходе к CI_4—

ярко-красному кристаллическому веществу, по запаху напоминающему I_2. Его синтезируют по реакции галогенного обмена между CCl_4 и EtI, катализируемой $AlCl_3$.

Оксогалогениды углерода — это реакционноспособные газы или летучие жидкости, молекулы которых имеют плоское строение с симметрией C_{2v}. Они изоэлектронны соединениям типа BX_3 (с. 188), связывание в них лучше всего описывать в терминах молекулярных орбиталей, охватывающих все 4 атома, а не в виде локализованных орбиталей, как это подразумевается в формуле  . Некоторые физические свойства и геометрические параметры молекул приведены в табл. 8.5. Эти данные практически не нуждаются в комментариях; стоит только отметить, что, как и следовало ожидать, угол XCX существенно меньше значения 120°, характерного для более симметричных изоэлектронных частиц BX_3 и CO_3^{2-}. Расстояние C–Br необычно большое; оно взято из ранних дифракционных измерений и, возможно, нуждается в проверке.

Известны также смешанные оксогалогениды. Они обладают промежуточной летучестью по сравнению с соответствующими несмешанными оксогалогенидами, например: COFCl (т. кип. –42 °C), COFBr (т. кип. –20,6 °C). COI_2 неизвестен, но COFI синтезирован (т. пл. –90 °C, т. кип. 23,4 °C). Были использованы следующие пути синтеза: COFCl из $COCl_2/HF$; COFBr из CO/BrF_3; COFI из CO/IF_3; COClBr из CCl_3Br/H_2SO_4.

Оксофторид COF_2 можно получить фторированием $COCl_2$ обычными фторирующими агентами, такими как NaF/MeCN или SbF_5/SbF_3. Другой путь лежит через прямое фторирование CO дифторидом серебра AgF_2. Фториды тяжелых щелочных металлов реагируют с COF_2 в MeCN с образованием трифторметоксидов $MOCF_3$; COF_2, как и другие оксогалогениды углерода, быстро гидролизуется водой до CO_2 и HX. Это вещество используется в лабораториях для синтеза широкого круга фторорганических соединений.

Фосген $COCl_2$ высокотоксичен и требует очень осторожного обращения. Он впервые был получен в 1812 г. Джоном Дэви (братом сэра Гемфри Дэви) действием солнечного света на смесь $CO + Cl_2$. Отсюда и произошло его удивительное название: от греческого φως — *phos*, «свет» и γενης — *genes*, «порожденный». Сейчас это вещество производится в промышленном масштабе, объем его производства измеряется килотоннами. Его получают каталитическим соединением двух газов над активированным углем (с. 260). В 1916 г. его недолго и неэффективно использовали в качестве отравляющего газа; в настоящее время его применяют для получения изоцианатов — полупродуктов для получения полиуретанов. Он также действует как лиганд (основание Льюиса) по отношению к $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ и т.д., образуя аддукты $Cl_2CO{\rightarrow}MCl_n$; $COCl_2$ используется и в качестве хлорирующего агента, он превращает оксиды металлов в хлориды высокой чистоты. Фосген реагирует с NH_3 с образованием главным образом мочевины $CO(NH_2)_2$ наряду с конденсированными соединениями, такими как гуанидин $C(NH)(NH_2)_2$, биурет $NH_2CONHCONH_2$ и циануровая кислота, т.е. *цикло*-$[CO(NH_3)]_3$ (с. 303).

Недавно было показано, что $COBr_2$ может использоваться как бромирующий агент в синтезе бромидов *d*- и *f*-элементов, а также оксобромидов [101]. Так, при нагревании V_2O_5 с избытком $COBr_2$ в запаянной трубке Кариуса при 125 °C в течение 10 дней количественно образуется $VOBr_2$; он получается в результате термодинамически выгодной реакции, приводящей к образованию CO_2: $V_2O_5 + 3COBr_2 \longrightarrow 2VOBr_2 + 3CO_2 + Br_2$. Аналогично, из MoO_2, Re_2O_7, Sm_2O_3 и UO_3 были получены MoO_2Br_2, $ReOBr_4$, $SmBr_3$ и $UOBr_3$ соответственно.

Таблица 8.5. Некоторые физические свойства и молекулярные параметры соединений COX_2

Свойство	COF_2	$COCl_2$	$COBr_2$
Т. пл, °C	−114	−127,8	–
Т. кип., °C	−83,1	7,6	64,5
Плотность (T °C), г · см$^{-3}$	1,139 (−144)	1,392 (19)	–
Расстояние (C–O), нм	0,1174	0,1166	0,113
Расстояние (C–X), нм	0,1312	0,1746	(0,205)
Угол X–C–X	108,0°	111,3°	110±5°
Угол X–C–O	126,0°	124,3°	~125°

8.6. Оксиды и карбонаты

Углерод образует два чрезвычайно устойчивых оксида (CO и CO_2), три значительно менее устойчивых оксида (C_3O_2, C_5O_2 и $C_{12}O_9$), ряд неустойчивых или плохо изученных оксидов (C_2O, C_2O_3 и др.) и нестехиометрический оксид графита (с. 273). Среди перечисленных оксидов особую роль играют CO и CO_2, их химия рассматривается ниже после краткого описания некоторых других оксидов.

Диоксид триуглерода C_3O_2, часто называемый недокисью или субоксидом углерода, а в Chemical Abstracts имеющий громоздкое название 1,2-пропадиен-1,3-дион, является газом с отвратительным запахом, получаемым дегидратацией малоновой кислоты $CH_2(CO_2H)_2$ над P_4O_{10} при пониженном давлении и 140 °C или термическим разложением бис(триметилсилил)малоната $CH_2(CO_2SiMe_3)_2$ [102]. Температура плавления C_3O_2 –112,5 °C, температура кипения 6,7 °C, он устойчив при –78 °C и полимеризуется при комнатной температуре с образованием желтого твердого вещества. Молекулы C_3O_2 линейные (симметрия $D_{\infty h}$), их формулу можно записать в виде O=C=C=C=O в соответствии с короткими межатомными расстояниями C–C 0,128 нм и C–O 0,116 нм. При температуре выше 100 °C полимеризация приводит к рубиново-красному твердому веществу; при 400 °C получается продукт фиолетового цвета, а при 500 °C полимер разлагается до углерода. В основе структур всех полимеров лежит полициклический шестичленный лактон. C_3O_2 легко гидратируется до малоновой кислоты и реагирует с NH_3 и HCl с образованием соответствующих амида $CH_2(CONH_2)_2$ и хлорида $CH_2(COCl)_2$ [103]. Сообщалось, что при термолизе C_3O_2 в проточной системе образуется жидкий продукт C_5O_2, хотя удобнее его получать фотолизом или термолизом трис(диазо)кетона *цикло*-1,3,5-$C_6O_3(N_2)_3$ [103]. C_5O_2 представляет собой желтое твердое вещество, разлагающееся при температуре выше –90 °C. В растворе он остается без изменений в течение нескольких дней даже при комнатной температуре. Отметим, что C_5O_2 — это следующий после CO_2 и C_3O_2 член в серии линейных цепочек OC_nO, где n — нечетное, как того требует простая теория π-связывания. Другой относительно стабильный низший оксид — $C_{12}O_9$, белое возгоняющееся твердое вещество, ангидрид меллитовой кислоты $C_6(COOH)_6$.

Прямое окисление углерода при недостатке кислорода или воздуха приводит к образованию CO, при достаточном их количестве образуется CO_2. Некоторые свойства этих знакомых газов и C_3O_2 представлены в табл. 8.6. Большая прочность связи C–O подтверждает значительную термическую устойчивость этих молекул, но соединения достаточно химически активны, и многие их реакции имеют большое промышленное значение. Некоторые из них более полно обсуждаются в дополнении 8.7.

Природа связывания, особенно в CO, привлекала большое внимание из-за необычного координационного числа (1) и степени окисления углерода (+2): эта проблема подробно обсуждается на с. 266 (т. 2) в связи с образованием комплексов металл–карбонил.

Чистый CO может быть получен в лаборатории дегидратированием муравьиной кислоты (HCOOH) концентрированной серной кислотой при ~140 °C. CO — горючий газ без цвета и запаха. Он довольно токсичен из-за его способности образовывать комплекс с гемоглобином, который примерно в 300 раз устойчивее, чем комплекс кислород–гемоглобин (т. 2, с. 427): таким образом блокируется функция переноса кислорода эритроцитами. Это может привести к потере сознания или смерти, хотя на свежем воздухе выздоровление после легкого отравления наступает быстро и полностью. CO может быть обнаружен по его способности восстанавливать водный раствор $PdCl_2$ до металлического Pd:

$$CO + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

Таблица 8.6. Некоторые свойства CO, CO_2 и C_3O_2

Свойство	CO	CO_2	C_3O_2
Т. пл., °C	−205,1	−56,6 (5,2 атм)	−112,5
Т. кип., °C	−191,5	−78,5 (возг.)	6,7
$\Delta H°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	−110,5	−393,7	+97,8
Расстояние (C–O), нм	0,1128	0,1163	0,116
Расстояние (C–C), нм	–	–	0,128
Энергия связи (C–O), кДж · моль$^{-1}$	1070,3	531,4	–

Дополнение 8.7. Промышленно важные реакции кислорода и оксидов с углеродом

Монооксид углерода широко используется как топливо в виде генераторного газа или водяного газа и образуется также при выделении многих металлов из их оксидов восстановлением углем. Генераторный газ получают, пропуская воздух через раскаленный уголь. В его состав входит около 25% CO, 4% CO_2 и 70% N_2 со следами H_2, CH_4 и O_2. Во время процесса протекают следующие реакции:

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO;\ \Delta H^\circ = -221{,}0\ \text{кДж/моль}\ O_2;\ \Delta S^\circ = +179{,}4\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2;\ \Delta H^\circ = -393{,}5\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1};\ \Delta S^\circ = +2{,}93\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Водяной газ получают при пропускании пара через раскаленный уголь. В его состав входит около 50% H_2, 40% CO, 5% CO_2 и 5% $N_2 + CH_4$. Окисление C водой сильно эндотермично:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2;\ \Delta H^\circ = +131{,}3\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1};\ \Delta S^\circ = +133{,}7\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

При этом уголь охлаждается, и пар должен периодически заменяться на поток воздуха, чтобы снова нагреть уголь.

При высоких температурах, особенно в присутствии металлических катализаторов, протекает обратимое диспропорционирование CO*:

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2;\ \Delta H^\circ = -172{,}5\ \text{кДж/моль}\ CO_2;\ \Delta S^\circ = -176{,}5\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Равновесная концентрация CO составляет 10% при 550 °C и 99% при 1000 °C. Поскольку прямая реакция приводит к уменьшению числа молекул в газовой фазе, она сопровождается большим понижением энтропии. Из термодинамики известно, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, поэтому можно полагать, что обратная реакция с повышением температуры становится все менее выгодной. Термодинамические данные, характеризующие процессы образования CO и CO_2, можно графически представить в виде диаграммы Эллингхэма (рис. 8.19), в которой изменение стандартной свободной энергии в расчете на 1 моль O_2 представлено как функция абсолютной температуры.

Окисление C до CO приводит к увеличению числа молекул в газовой фазе; оно, следовательно, сопровождается значительным ростом энтропии, и повышение температуры способствует протеканию реакции. При окислении до CO_2 число молекул в газовой фазе, напротив, остается неизменным; изменение энтропии небольшое ($\Delta S^\circ = 2{,}93\ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), и свободная энергия практически не зависит от температуры. Две прямые (и линия, отвечающая окислению CO в CO_2) пересекаются при 983 K; из этого следует, что ΔG реакции диспропорционирования при этой температуре равно нулю. В диаграмме также представлены графики ΔG (в расчете на моль O_2) для окисления нескольких типичных металлов. В левой части диаграммы (при $T = 0$ K) $\Delta G = \Delta H$, и последовательность элементов приблизительно такая же, как в электрохимическом ряду элементов. Наклон большинства прямых приблизительно одинаков и соответствует расходу 1 моль газообразного O_2. Небольшое изменение наклона происходит при температуре фазовых переходов или при температуре плавления металлов. Более значительное изменение наклона наблюдается в точке кипения металла. Например, для MgO(тв) наклон возрастает почти втрое при температуре кипения Mg, поскольку выше этой температуры из газовой фазы удаляются три молекулы ($2Mg + O_2$), а не одна (O_2).

Такие диаграммы очень удобны для анализа большого объема информации, используемой в восстановительной металлургии [105]. Например, очевидно, что при температуре ниже 710 °C (983 K) углерод является более сильным восстановителем в том случае, если он окисляется до CO_2, а не до CO; в то время как выше этой температуры справедливо обратное. Поскольку восстановление оксида металла углеродом происходит, когда соответствующая величина ΔG отрицательна, возможность такого восстановления увеличивается с повышением температуры: Zn (и Cd) могут быть восстановлены при относительно низких температурах, а MgO может восстанавливаться при температурах, близких к 2000 K. Следует, однако, с осторожностью предсказывать результат таких реакций, так как некоторые восстановительные процессы, возможные с точки зрения термодинамики, в действительности не идут из-за того, что металл образует карбид (например, Cr, Ti). Температура, при которой в ходе диссоциации оксидов различных металлов достигается заданное значение давления кислорода, также может быть найдена из диаграммы. Поскольку $-\Delta G = RT \ln K_p$, а в рассматриваемых реакциях $-\Delta G = 2{,}303RT \lg \{p(O_2), \text{атм}\}$, то прямая, проведенная из точки ⊙ ($\Delta G = 0$, $T = 0$) к соответствующей отметке на шкале в правой части диаграммы, пересекает линию свободной энергии интересующего элемента при искомой температуре. (Убедитесь, что это положение почти верно — на каких предположениях оно основано?)

---

* Заметим, однако, что при всех давлениях существует достаточно большой интервал температур, при которых CO_2 диссоциирует непосредственно на CO и O_2 без выпадения углерода в осадок [104]:

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + {}^1/_2O_2$$

Например, при 10^{-2} атм температура лежит в интервале 250–370 °C, при 1 атм — в интервале 320–480 °C, а при 100 атм — в интервале 406–630 °C. В каждом случае при более высокой температуре образуется также C, но всегда в присутствии некоторого количества O_2.

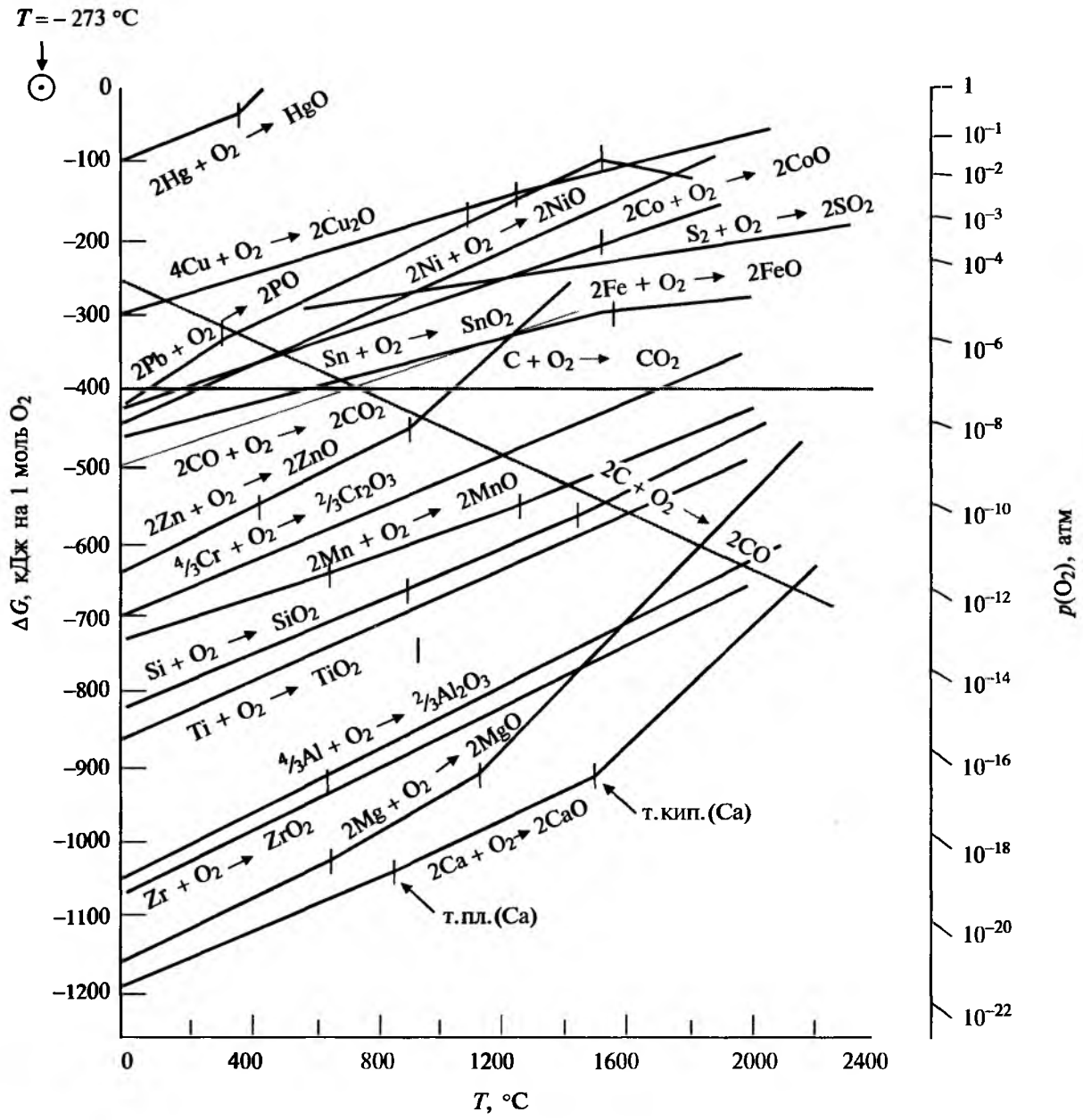


Рис. 8.19. Диаграмма Эллингхэма для свободной энергии образования оксидов металлов [F.D. Richardson, J.H.E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, **160**, 261 (1948)]. Давление кислорода при диссоциации в системе M–MO при данной температуре можно определить, если соединить точку ⊙ в левом верхнем углу рисунка с соответствующей точкой на прямой свободной энергии M–MO и экстраполировать полученную прямую до шкалы в правой части рисунка, на которую нанесены значении давления кислорода (в атм)

Количественная оценка основывается на выделении I_2 из I_2O_5 или (в отсутствие C_2H_2) на поглощении CO кислым раствором CuCl с образованием аддукта $[Cu(CO)Cl(H_2O)_2]$.

При повышенных температурах CO образует формиаты при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов и ацетаты при взаимодействии с метоксидами щелочных металлов:

$$CO + NaOH \longrightarrow HCO_2Na;$$

$$CO + MeONa \longrightarrow MeCO_2Na$$

Реакции со щелочными металлами в жидком NH_3 приводят к восстановительному «объединению» с образованием соли $Na_2C_2O_2$, содержащей линейные группы NaOC≡CONa, упакованные в цепи. CO реагирует с Cl_2 и Br_2, давая COX_2 (с. 287), а с жидкой серой — с образованием COS. При высоких давлениях CO расщепляет B_2H_6 с образованием «симметричного» аддукта BH_3CO (с. 163), но в присутствии $NaBH_4$/ТГФ реакция идет по другому пути и приводит к циклическому B-триметилбороксолу:

$$^3/_2B_2H_6 + 3CO \xrightarrow[\text{ТГФ}]{NaBH_4} MeBOB(Me)OB(Me)O$$

С BR_3 CO вступает во взаимодействие, приводящее через ряд последовательных превращений к образованию триалкилметилбороксола $(R_3CBO)_3$. В присутствии других реагентов образуются иные продукты, например, присутствие водного раствора щелочи приводит к R_3COH, реакция в воде с последующей обработкой пероксидом щелочного металла ведет к R_2CO, а с щелочным $NaBH_4$ реакция завершается образованием RCH_2OH (с. 164). CO может также внедряться по связи M–C (M = Mo, W; Mn, Fe, Co; Ni, Pd, Pt):

$$MeMn(CO)_5 + CO \longrightarrow MeC(O)Mn(CO)_5$$

Подробное обсуждение CO как лиганда и химии карбонилов металлов приводится на с. 267-270 (т. 2). CO — ключевой промежуточный продукт в каталитическом получении широкого круга органических соединений. В число этих процессов входят [106, 107]:

1. Каталитическое получение метанола (230–400 °C, 50–100 атм):

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

2. Гомогенное карбоксилирование метанола с катализатором I^-/Rh (175–195 °C, 30 атм), в настоящее время это основной путь синтеза уксусной кислоты:

$$MeOH + CO \longrightarrow MeCO_2H$$

3. Гидроформилирование олефинов с образованием спиртов (оксо-процесс) [108]:

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2O} R(CH_2)_3OH$$

4. Синтез Реппе — получение метилакрилата и уксусной кистоты (100–190 °C, 30 атм на Ni катализаторе или 40 °C и 1 атм с использованием $Ni(CO)_4$ и в качестве источника CO, и в качестве катализатора):

$$HC{\equiv}CH + MeOH + CO \longrightarrow CH_2{=}CHCO_2Me \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CHCO_2H$$

5. Синтез метана по Сабатье (230–450 °C, 1–100 атм, Ni катализатор):

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

6. Гидрогенирование по Фишеру–Тропшу, приводящее к образованию смеси линейных цепочек алифатических, олефиновых и окисленных углеводородов [109]. Несмотря на огромное количество исследований, проведенных за последние два десятилетия, этот процесс еще не стал экономически целесообразным, за исключением особых случаев, как, например, в Южной Африке [110].

Бóльшая часть промышленно производимого CO используется на месте.

Постоянно исследуются все новые реакции CO или потенциально важные для промышленности, или интересные с научной точки зрения. В число недавних примеров входят:

1. Аминирование аммиаком над цеолитным катализатором при 350–400 °C, приводящее к образованию метиламина (и небольшого количества диметиламина) [111]:

$$CO + 3NH_3 \xrightarrow{HZSM\text{-}5} CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2$$

2. Восстановительное объединение двух лигандов CO с образованием координационного алкинового производного; например, обработка комплекса Ta^I состава $[Ta(CO)_2(dmpe)_2Cl_2]$ активированной пылью Zn в ТГФ, а затем — Me_3SiCl приводит с 25%-ным выходом к $[Ta(Me_3SiOC{\equiv}COSiMe_3)(dmpe)_2Cl]$, который можно, в свою очередь, гидролизовать до соответствующего комплекса дигидроксиацетилена HOC=COH [112].

Диоксид углерода CO_2 значительно менее летуч, чем CO (с. 288). Это один из основных промышленных химических продуктов, но как химикат он используется нечасто. Применение его, как правило, связано с его физическими свойствами: его используют как охлаждающий агент, для газирования напитков, при получении облегченных (вспененных) пластмасс, а также как газ для создания инертной атмосферы (см. дополнение 8.8). Большее химическое значение имеет синтез из $^{14}CO_2$ радиоактивных соединений, содержащих ^{14}C. Для удобства $^{14}CO_2$ сохраняется в виде карбоната. ^{14}C вырабатывается в ядерном реакторе путем (n, p)-реакции нитрида или нитрата (см. т. 2, с. 573). В настоящее время в готовом виде доступны более 500 соединений с меткой ^{14}C. Многие синтезы начинаются с одной из следующих реакций:

1. $NaH^{14}CO_3 + H_2/Pd/C \longrightarrow H^{14}CO_2H$
2. $^{14}CO_2 + RMgX \longrightarrow R^{14}CO_2H$
3. $^{14}CO_2 + LiAlH_4 \longrightarrow {}^{14}CH_3OH$
4. $Ba^{14}CO_3 + Ba \longrightarrow Ba^{14}C_2 \xrightarrow{H_2O} {}^{14}C_2H_2$
5. $Ba^{14}CO_3 + NH_3 \longrightarrow Ba^{14}CN_2 \longrightarrow {}^{14}C/N$-соединения

Дополнение 8.8. Производство и применение CO_2

В небольших количествах CO_2 можно легко получить действием кислот на карбонаты. В промышленном масштабе CO_2 получают главным образом как побочный продукт в процессе синтеза аммиака: необходимый в этом синтезе H_2 вырабатывается либо в каталитической реакции (а), либо в реакции (б), в которых образуется и CO_2:

$$\text{а) } CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2; \quad \text{б) } CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Экономически выгодно также извлечение CO_2 из отходящих газов, образующихся в результате сгорания углесодержащего топлива, при брожении сахаров и обжиге известняка: извлечение осуществляют обратимой абсорбцией водными растворами Na_2CO_3 или этаноламина (процесс Гирботола):

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{\text{нагревание}}{\overset{\text{охлаждение}}{\rightleftharpoons}} 2NaHCO_3$$

$$2HOC_2H_4NH_2 + H_2O + CO_2 \underset{100-150\ ^\circ C}{\overset{25-65\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} (HOC_2H_4NH_3)_2CO_3$$

В некоторых местах CO_2 можно получить из природных газовых скважин. Примесь H_2S удаляется окислением с использованием буферного щелочного раствора, насыщенного $KMnO_4$:

$$3H_2S + 2KMnO_4 + 2CO_2 \longrightarrow 3S + 2MnO_2 + 2KHCO_3 + 2H_2O$$

В последние годы объем производства CO_2 быстро увеличивался, и в 1980 г. только в США превысил 33 млн т, причем бóльшая его часть использовалась непосредственно на месте производства.

Наиболее широко CO_2 применяется в качестве охлаждающего агента, на это расходуется ~52% от всего количества. CO_2 может быть сжижен при любой температуре между тройной точкой −56,6 °C (5,11 атм) и критической точкой +31,1 °C (72,9 атм). Газ можно либо сжать до 75 атм и затем охладить водой до комнатной температуры, либо предварительно охладить до −15 °C (±5°), а затем сжать до 15,25 атм. Твердый CO_2 получают расширением жидкого CO_2 из баллонов; при этом получается «снег», который затем механически прессуют в блоки удобного размера. Вплоть до 1960-х гг. бóльшая часть CO_2 как охлаждающего агента использовалась в виде твердого вещества, но с 1960 г. производство жидкого CO_2 превысило производство твердой формы из-за более низкой стоимости производства и простоты транспортировки и определения количества материала. Некоторые характеристики производства CO_2 приведены в таблице. Сверхкритический CO_2 также находит всевозрастающее применение как растворитель разнообразного назначения для химических реакций [113а].

Производство CO_2 в США

Производство CO_2, кт	1955	1960	1962	1977	1987
Твердый	520	426	406	340	310
Жидкий и газ	185	432	522	1660	7310
Всего	705	858	928	2000	7620

Твердый CO_2 используется как охлаждающий агент для мороженого и замороженных продуктов и в качестве удобного лабораторного вещества для охлаждения и замораживания. Жидкий CO_2 широко используется для повышения пригодности низкоплавких металлов к шлифовке (и при резке мяса для гамбургеров), а также для быстрого охлаждения нагруженных грузовиков и вагонеток. Его применяют для накачки плотов, в огнетушителях, для взрывных работ в угольных шахтах. Все важнее применение CO_2 в качестве пропеллента (альтернатива хлорфторуглеродам) (с. 286), хотя это применение никогда не приведет к большому расходу CO_2, так как размер каждого баллончика очень мал.

Газообразный CO_2 широко используется для газирования безалкогольных напитков, на эти цели идет 20% вырабатываемого углекислого газа. Другое квази-химическое применение — газовая прокачка, а также в качестве инертного защитного газа при сварке и для нейтрализации едких и щелочных сточных вод. Небольшое количество CO_2 также используется при изготовлении салицилата натрия, основного карбоната свинца («свинцовые белила») и различных карбонатов, таких как $M^I_2CO_3$ и M^IHCO_3 (M^I = Na, K, NH_4 и т.д.). Одно из важнейших применений CO_2 — производство мочевины через карбамат аммония:

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[200\ \text{атм}]{185\ ^\circ C} NH_2CO_2NH_4 \xrightarrow{-H_2O} CO(NH_2)_2$$

Мочевина необходима в производстве карбамидно-формальдегидных пластмасс и смол, а также все шире используется в качестве азотного удобрения (46,7% N). Мировое производство мочевины в 1984 г. составило 23 млн т.

Когда CO_2 растворяется в воде при 25 °C, он лишь частично гидратируется до угольной кислоты в соответствии с равновесием

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O,$$

$$K = [CO_2]/[H_2CO_3] \approx 600$$

Интерпретация кислотно-основного равновесия в этой системе усложняется малой скоростью некоторых реакций и их зависимостью от pH. Главные реакции следующие:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad \text{(медленно)}$$
$$H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \quad \text{(быстро)}$$
$$\Big\} \; pH < 8$$

$$CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- \quad \text{(медленно)}$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \quad \text{(быстро)}$$
$$\Big\} \; pH > 10$$

В интервале pH 8–10 важную роль играют обе системы равновесий. Кажущаяся константа диссоциации угольной кислоты

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[CO_2 + H_2CO_3] \approx 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$

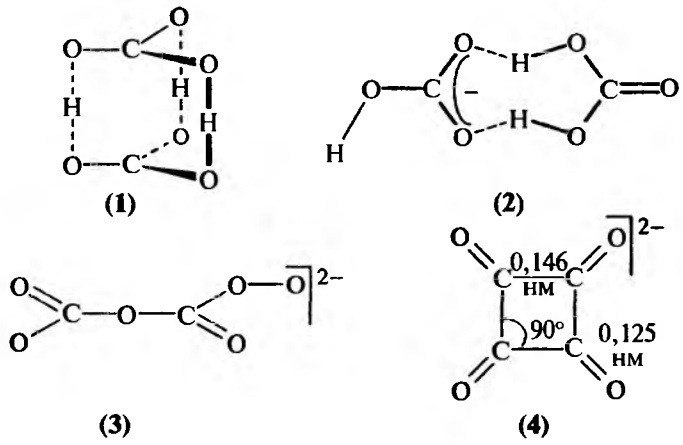
Поскольку $[CO_2]/[H_2CO_3] = K \approx 600$, истинная константа диссоциации равна

$$K_a = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3] = K_1(1 + K) \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Эта величина находится в диапазоне, ожидаемом для кислоты со структурой $(HO)_2CO$ (с. 54). Вторая константа диссоциации составляет

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] = 4{,}84 \cdot 10^{-11}$$

Гидрат $CO_2 \cdot 8H_2O$ можно закристаллизовать из водного раствора при 0 °C и $p(CO_2) \approx 45$ атм. Есть также свидетельство существования полуторакарбонатного иона с водородной связью состава $H_3C_2O_6^-$. Первоначально предполагалось, что этот ион имеет сэндвичевую структуру (**1**) [114], хотя позже расчеты *ab initio* свидетельствовали в пользу плоской структуры (**2**) [115]. Известны твердые пероксокарбонаты щелочных металлов Li_2CO_4, $MHCO_4$ и $M_2C_2O_4$ (M = Na, K, Rb, Cs). Реакцией HCO_3^- в растворе с водным H_2O_2 можно получить анион HCO_4^- (CO_4^{2-} при высоком pH) [116]. Двухзарядный пероксоанион $C_2O_6^{2-}$ (**3**) образуется в апротонных растворителях, таких как MeCN, ДМФ и ДМСО, путем нуклеофильного окисления CO_2 надпероксид-ионом $O_2^{\bullet}$: $[2CO_2 + 2O_2^{\bullet} \rightarrow C_2O_6^{2-} + O_2]$ [117]. Можно также отметить хорошо описанный бинарный C/O-анион необычного плоского квадратного строения $C_4O_4^{2-}$ (**4**) [118,119], хотя химически он не родственен частицам, описанным выше. Короткие расстояния C–C и C–O объясняют делокализацией π-электронов.



Координационные соединения с CO_2 в качестве лиганда распространены значительно меньше, чем с CO (т. 2, с. 267), однако недавно были опубликованы поразительные новые результаты [120]. Впервые о комплексах переходных металлов с CO_2 сообщил в 1969 г. М.Е. Вольпин с сотр.: третичный фосфиновый или N_2-лиганд вытеснялись из комплексов Rh и Ni с образованием биядерных продуктов, точная структура которых пока не установлена. CO_2 также вытеснял N_2 из $[Co(N_2)(PPh_3)_3]$ с образованием $[Co(CO_2)(PPh_3)_3]$. Комплексы Ni^0 $[Ni(PEt_3)_4]$ (фиолетовый) и $[Ni(PBu_3^n)_4]$ (красный) взаимодействуют с CO_2 (1 атм) в толуоле при комнатной температуре с образованием комплексов $[Ni(CO_2)L_3]$ желтого цвета. Структура аналогичного комплекса с $P(C_6H_{11})_3$ была установлена рентгеноструктурным анализом, который показал наличие псевдо-3-координированного атома Ni, имеющего μ-связь с изогнутым лигандом CO_2, как показано на рис. 8.20,*а*.

Обнаружено, что изоэлектронный Rh^I образует два типа комплексов: оранжево-красные соединения состава $[Rh(CO_2)ClL_2]$ (L — третичный фосфин) с μ-связанной изогнутой молекулой CO_2, как на рис. 8.20,*а*, и несколько менее устойчивые комплексы желтого цвета состава $[Rh(CO_2)ClL_3]$; предполагается что последние содержат лиганд в конфигурации $Rh{-}C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Ранее (1965 г.) считали, что соединение Pt содержит CO_2 в качестве лиганда, но впоследствии было найдено, что для его образования необходимо присутствие O_2, так что на самом деле это новый бидентатный карбонатный комплекс (рис. 8.20,*б*).

$$[Pt(PPh_3)_3] + CO_2 + O_2 \xrightarrow{C_6H_6,\ 25\,^\circ C} [Pt(CO_3)(PPh_3)_2] + Ph_3PO$$

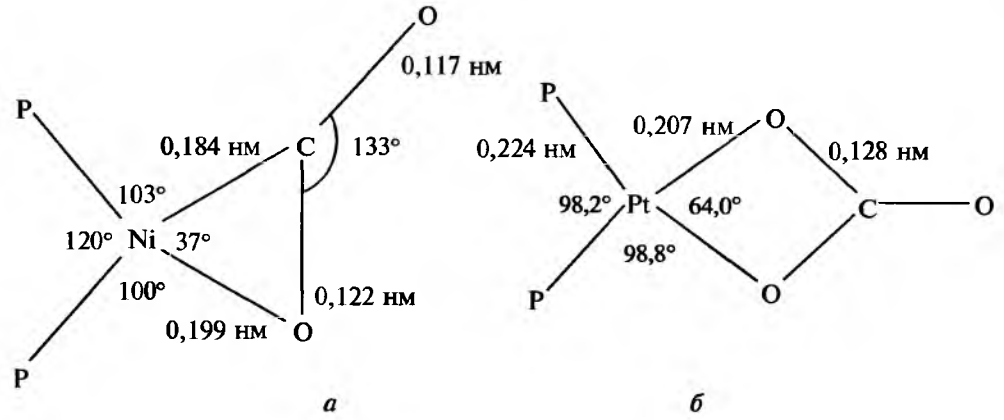


Рис. 8.20. Координация атома Ni в комплексе $[Ni(CO_2)\{P(C_6H_{11})_3\}_2]\cdot 0{,}75C_6H_5Me$ (*а*). Координация атома Pt в комплексе $[Pt(CO_3)(PPh_3)_2]\cdot C_6H_6$ (*б*)

Если в исходном веществе имеются связи M–H или M–C, то картина может усложниться вследствие протекания реакций внедрения CO_2. Так, и $[Ru(H)_2(N_2)(PPh_3)_3]$, и $[Ru(H)_2(PPh_3)_4]$ взаимодействуют с CO_2 с образованием формиата $[Ru(H)(OOCH)(PPh_3)_3]$. Аналогичное внедрение CO_2 по связи M–H известно для M = Co, Fe, Os, Ir, Pt. Эти «нормальные» реакции внедрения согласуются с ожидаемой полярностью связей $M^{\delta+}$–$H^{\delta-}$ и $O^{\delta-}$=$C^{\delta+}$=O, но иногда происходит «ненормальное» внедрение, при котором образуются металло-карбоновые кислоты M–COOH. Аналогично, «нормальное» внедрение по связи M–C приводит к алкилкарбоксилатам M–OOCR, хотя иногда происходит и образование эфиров металло-кислот M–COOR. Реакции, очевидно, имеют каталитическую природу, и в настоящее время они исследуются несколькими группами ученых [121].

Реакции внедрения CO_2 по связи M–C были, конечно, известны со времени появления первых работ В. Гриньяра в 1901 г. (с. 134). Литийорганические (и другие металлоорганические соединения с M^{I} и M^{II}) бурно реагируют с CO_2 с образованием солей карбоновых кислот RCO_2Li, $(RCO_2)_2Be$ и т.д. Диалкилы цинка существенно менее активны по отношению к CO_2, например:

$$ZnEt_2 + 2CO_2 \xrightarrow{150\,^\circ C} (EtCOO)_2Zn$$

а Cd- и Hg-органические соединения еще более инертны. В молекулу AlR_3 при комнатной температуре внедряется только одна молекула CO_2, а вторая молекула — при 220 °C и повышенном давлении; в этих реакциях образуются $R_2Al(OOCR)$ и $RAl(OOCR)_2$ соответственно. Связи B–C, Si–C, Ge–C и Sn–C достаточно инертны по отношению к CO_2, но внедрение легко осуществляется по связям между этими элементами и азотом. Ниже перечислены несколько примеров таких реакций.

$$PhB(NHEt)_2 + CO_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} PhB(OCONHEt)_2$$

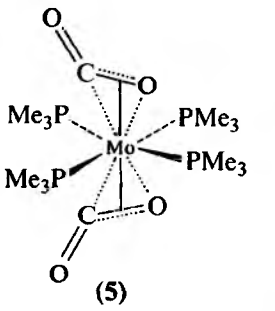
$$Me_3SiNEt_2 + CO_2 \xrightarrow{Et_2NH,\,25\,^\circ C} Me_3SiOCONEt_2$$

$$Me_3SnNMe_2 + CO_2 \xrightarrow{20\,^\circ C} Me_3SnOCONMe_2$$

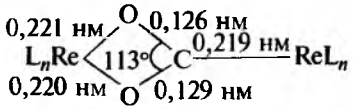
$$As(NMe_2)_3 + 1(3)CO_2 \xrightarrow{20\text{–}40\,^\circ C} (Me_2N)_2AsOCONMe_2,\ As(OCONMe_2)_3$$

$$Ti(NMe_2)_4 + CO_2 \xrightarrow{20\,^\circ C} Ti(OCONMe_2)_4 \text{ и т.д.}$$

Вернемся ненадолго к CO_2 в роли лиганда. В дополнение к различным моно-CO_2-комплексам, обсуждавшимся выше, известно также несколько бис(η^2-CO_2)-аддуктов переходных металлов, например *транс*-$[Mo(\eta^2\text{-}CO_2)_2(PMe_3)_4]$ (**5**) и *транс, ос*-$[Mo(\eta^2\text{-}CO_2)_2(PMe_3)_3(CNPr^i)]$ [122]. Рентгеноструктурным анализом была изучена структура первого гомобиядерного комплекса с мостиковым CO_2, а именно $[(dppp)(CO)_2Re(\mu,\eta^2\text{-}O,O':\eta'\text{-}C)\cdot Re(CO)_3(dppp)]$ (**6**), (dppp = 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан) [123].



(5)



(6)

Карбонат-ион CO_3^{2-}, напротив, относится к классическим вернеровским лигандам и образует бессчетное число комплексов в качестве моногапто-, дигапто- и мостикового донора. Приме-

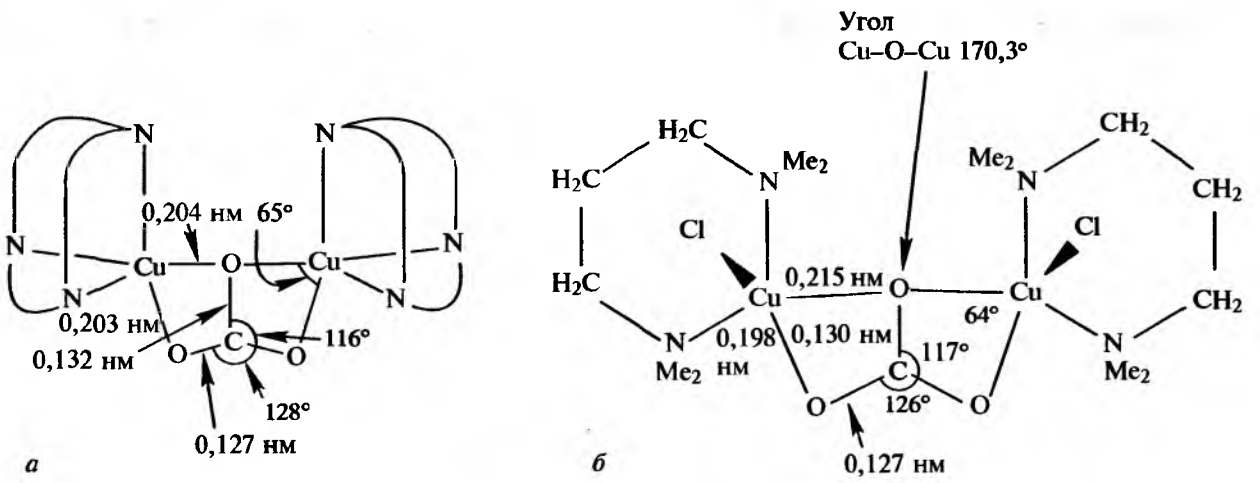


Рис. 8.21. Комплексный катион $[(CuL)_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}CO_3)]^{2+}$ (*а*). Биядерный комплекс $[\{CuCl(Me_2NCH_2CH_2CH_2NMe_2)\}_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-}CO_3)]$ (*б*)

рами последнего служат комплексный катион $[(CuL)_2(\mu\text{-}CO_3)]^{2+}$, где L — тридентатный макроциклический триаза-лиганд (рис. 8.21,*а*) [124], и биядерный молекулярный комплекс $[\{CuCl(Me_2N\text{-}CH_2CH_2CH_2NMe_2)\}_2(\mu\text{-}CO_3)]$ (рис. 8.21,*б*) [125].

Этот способ координации приводит к некоторым необычным свойствам, включающим диамагнетизм этих комплексов Cu^{II}. Еще более сильное лигандное связывание наблюдается в темно-фиолетовом шестиядерном комплексе ванадия(IV) $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$, который был синтезирован посредством реакции $VOCl_2$ с водным NH_4HCO_3 под давлением CO_2 [126]. Новый анион (рис. 8.22) содержит один трис(бидентатный) лиганд CO_3, образующий шесть мостиков, и три бидентатных лиганда CO_3. Известны также другие хелатные и мостиковые типы координации [126а].

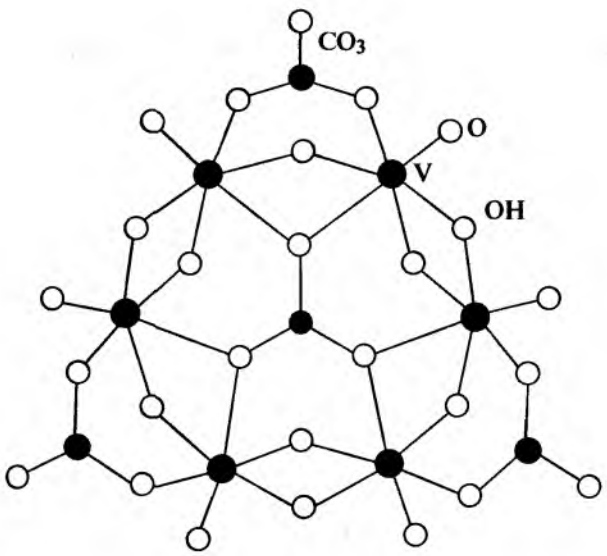
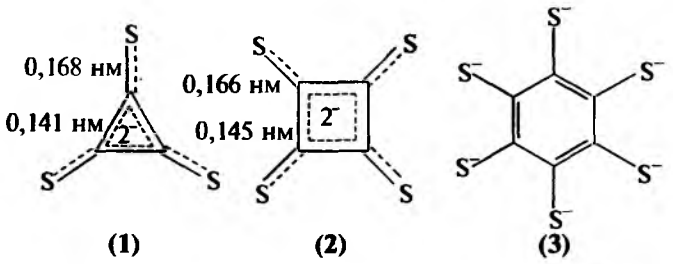


Рис. 8.22. Шестиядерный анион $[(VO)_6(\mu_6\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{–}CO_3)\cdot(\mu\text{-}CO_3)_3(\mu\text{-}OH)_9]^{5-}$ (вид в перспективе). Средние межатомные расстояния: ванадил V=O 0,1616 нм, V–OH(*син*) 0,1956 нм, V–OH(*анти*) 0,2012 нм, V–O (μ_2-CO_3) 0,2002 нм, V–O (μ_6-CO_3) 0,2287 нм, C–O(μ) 0,1291 нм, C–O(*экзо*) 0,1266 нм [126]

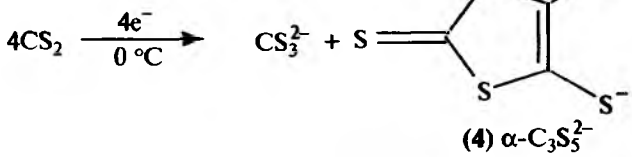
8.7. Халькогениды и родственные соединения

Углерод образует большое количество сульфидов, не считая хорошо известного CS_2. Моносульфид CS (в отличие от CO) — нестабильный активный радикал даже при –196 °C: он реагирует с другими халькогенами и галогенами с образованием CSSe, CSTe и CSX_2. Он образуется под действием высокочастотного разряда на пары CS_2. (О комплексах CS см. с. 299.) При пропускании электрического разряда или дуги через жидкий или газообразный CS_2 получается C_3S_2 — красная жидкость с температурой плавления –5 °C; молекула имеет линейную структуру, S=C=C=C=S; соединение медленно полимеризуется при комнатной температуре (ср. с C_3O_2) [127].

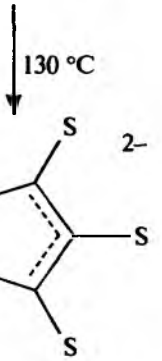
Последние десять лет отмечены всплеском интереса к синтезу бинарных частиц C/S, как анионных, так и нейтральных [128]. Вот некоторые анионы: бежевый дианион $C_3S_3^{2-}$ (синтезируют из тетрахлороциклопропилена) имеет структуру D_{3h} (**1**), желтый $C_4S_4^{2-}$ (получают из «квадратной» кислоты, с. 293) имеет структуру D_{4h} (**2**), относительно белый $C_6S_6^{6-}$ (**3**) (синтезируют из C_6Cl_6) чувствителен к воздуху, но легко протонируется с образованием более стабильного гексатиола $C_6(SH)_6$. Восстановление CS_2 (либо электрохимически, либо под действием щелочных металлов) приводит к $C_3S_5^{2-}$, который может существовать в двух изомерных формах (**4**) и (**5**):



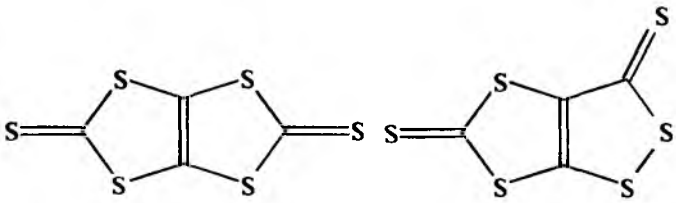
(1) (2) (3)



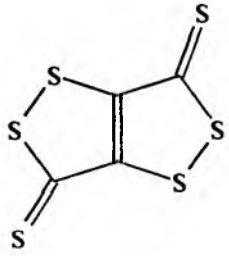
(4) α-$C_3S_5^{2-}$



(5) β-$C_3S_5^{2-}$



(6) (7)



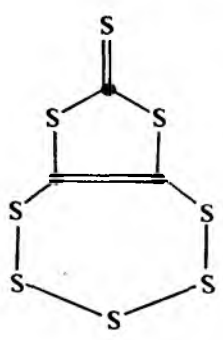
(8)

Обработка первичного продукта солью цинка приводит к отделению α-$C_3S_5^{2-}$ от сопутствующего продукта CS_3^{2-}, а мультиграммовые количества комплекса $[NR_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ и соответствующего комплекса β-изомера позволяют синтезировать молекулярные бинарные сульфиды, приводимые ниже.

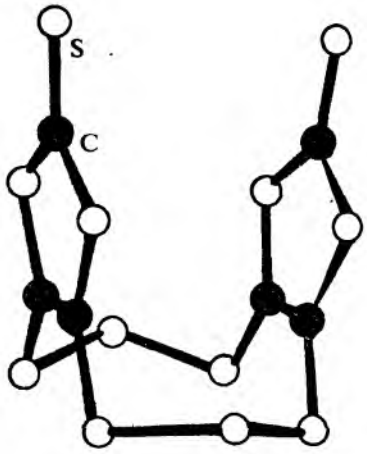
Сульфид C_4S_6 известен в трех изомерных формах (**6**), (**7**) и (**8**) [128]. Желто-оранжевый изомер (**6**), имеющий симметрию D_{2h}, легко получается в реакции $CSCl_2$ с α-$C_3S_5^{2-}$, а изомер (**7**) (симметрия C_1) образуется в соответствующей реакции с β-$C_3S_5^{2-}$. Изомер (**8**) с симметрией C_{2h} изучен хуже, но, по некоторым данным, он образуется при взаимодействии гексахлорбутадиена $CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$ с полисульфидными анионами. Обработка S_2Cl_2 соединением состава $[NBu_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ приводит к смеси C_3S_8 и C_6S_{12}, которые могут быть разделены фракционной кристаллизацией из CS_2:

$$[Zn(C_3S_5)_2]^{2-} + 2S_2Cl_2 \longrightarrow [ZnCl_4]^{2-} + 0{,}5C_6S_{12} + C_3S_8$$

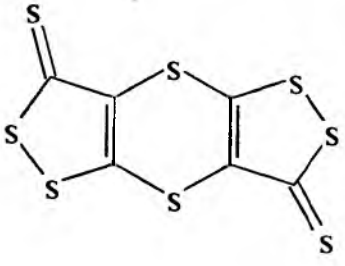
Молекула C_3S_8 — бициклическая частица, состоящая из фрагмента α-C_3S_5, «накрытого» циклом из полисульфидных связей (**9**), а молекула C_6S_{12} состоит из двух плоских фрагментов α-C_3S_5, расположенных в цисоидной заслоненной конформации относительно третьего кольца, образованного сульфидными связями (**10**). Заметим, что если каждую из C_2-групп, входящих в 10-членное кольцо, мысленно заменить на атом S, то конформация получающегося кольца S_8 напоминает знакомую конфигурацию «короны», известную для этой частицы (т. 2, с. 13). Окисление $[NEt_4]_2[Zn(\beta\text{-}C_3S_5)_2]$ действием $SOCl_2$ приводит к небольшим количествам желтого C_6S_8 (**11**); его молекулы почти плоская с углами сгиба по линии S···S < 3,8°. Окисление



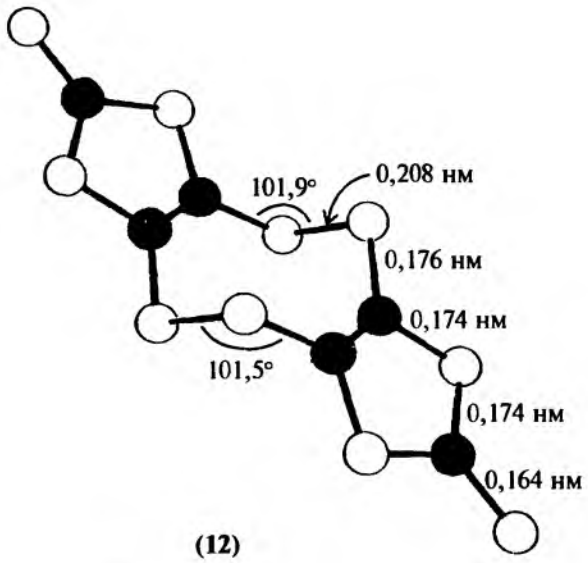
(9)



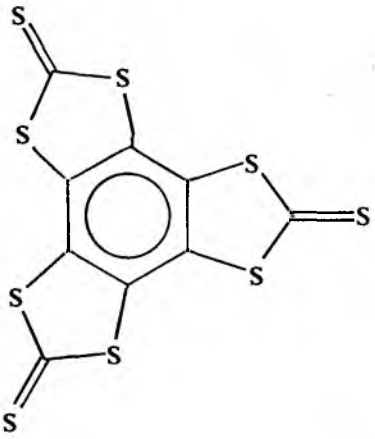
(10)



(11)



(12)



(13)

$[NBu_4]_2[Zn(\alpha\text{-}C_3S_5)_2]$ с помощью SO_2Cl_2, напротив, приводит к димеру C_6S_{10} (**12**), в котором две плоские C_3S_5-группы соединяются через две трансоидные S_2-связи, так что молекула в целом имеет конфигурацию «кресла». И, наконец, следует отметить два известных изомера C_9S_9. Более простой из них, образующийся при взаимодействии $C_6S_6^{6-}$ (**3**) с $CSCl_2$, — это трис(тритиокарбонат) (**13**); он возгоняется при 310 °C и может быть перекристаллизован из 1,2-$C_6H_4Cl_2$. Второй изомер C_9S_9 синтезируется в реакции бензольного производного 1,3,5-C_6Cl_3-2,4,6-$(CH_2NMe_2)_3$ с серой и H_2S в кипящем хинолине. Он представляет собой красные кристаллы из плоских молекул (D_{3h}) (**14**), имеющих неклассическую структуру с тремя 3-координированными атомами S. Оба изомера формально являются олигомерными изомерами двухатомного мономера CS (с. 295).

Самый важный сульфид, безусловно, — CS_2, бесцветная, летучая и горючая жидкость (т. пл. –111,6 °C, т. кип. 46,25 °C, температура вспышки –30 °C, температура самовоспламенения 100 °C, пределы взрывоопасной концентрации в воздухе 1,25–50%). Неочищенные образцы имеют отвратительный, почти тошнотворный запах из-за органических примесей, но очищенная жидкость пахнет довольно приятно (эфирный запах); CS_2 — сильное отравляющее вещество, может оказать негативное воздействие на нервную систему и мозг. Ранее CS_2 производился путем прямого взаимодействия паров серы и кокса в железных или стальных ретортах при 750–1000 °C, но с начала 1950-х гг. предпочтение отдается синтезу по каталитической реакции между серой и природным газом:

$$CH_4 + 4S \xrightarrow[\text{силикагель или } Al_2O_3]{\sim 600\ ^\circ C} CS_2 + 2H_2S$$

Мировое производство дисульфида серы в 1991 г. составило около 1 млн т. Основное промышленное применение он находит в производстве вискозного шелка (35–50%), целлофановой пленки (15%) (см. далее) и CCl_4 (15–30%); конкретные соотношения зависят от страны-потребителя. Действительно, забота об окружающей среде привела в 1991 г. к падению применения CCl_4 в США до нуля (с. 286).

CS_2 взаимодействует с водными щелочами с образованием смеси M_2CO_3 и тритиокарбоната M_2CS_3. Реакция с NH_3 приводит к дитиокарбамату аммония $NH_4[H_2NCS_2]$; в более жестких условиях и в присутствии Al_2O_3 продуктом является NH_4CNS, который может при 160 °C изомеризоваться в тиомочевину $(NH_2)_2CS$. Вода сама по себе реагирует с CS_2 неохотно: при 200 °C образуется COS, при более высоких температурах — H_2S+CO_2; многие другие оксосоединения также превращают CS_2 в COS, например MgO, SO_3, HSO_3Cl и мочевина. С водным NaOH/EtOH дисульфид углерода образует этилдитиокарбонат (этилксантогенат) натрия:

$$CS_2 + NaOH + EtOH \longrightarrow Na[SC(S)OEt]$$

Если этанол заменить на целлюлозу, образуется ксантогенат целлюлозы; он растворяется в водном растворе щелочи с образованием вязкого раствора (вискозы), из которого добавлением кислоты (приводящей к регенерации целлюлозы) можно получить искусственное волокно (вискозу) или целлофан. Тритиокарбонаты (CS_3^{2-}), дитиокарбонаты (COS_2^{2-}), ксантогенаты (CS_2OR^-), дитиокарбаматы ($CS_2NR_2^-$) и 1,2-дитиолаты находят широкое применение в координационной химии (см. обзор [129]).

Хлорирование CS_2, катализируемое $Fe/FeCl_3$, происходит в две стадии:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

При использовании I_2 в качестве катализатора основной продукт — перхлорметилтиол (Cl_3CSCl). Состав продуктов реакции с F_2 зависит от используемых условий, типичными продуктами являются SF_4, S_2F_6, S_2F_{10}, $F_2C(SF_3)_2$, $F_2C(SF_5)_2$, F_3CSF_5 и $F_3SCF_2SF_5$.

CS_2 намного активнее, чем CO_2 в образовании комплексов и в реакциях внедрения. Эта область химии CS_2 была открыта Дж. Уилкинсоном с сотр. в 1966 г., когда было показано, что $[Pt(PPh_3)_3]$ быстро и количественно реагирует с CS_2 при комнатной температуре с образованием оранжевых игольчатых кристаллов $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$, плавящихся при 170 °C. Рентгеноструктурным анализом была выявлена структура, схематически показанная на рис. 8.23,*а*. Геометрия изогнутого (уголкового) лиганда CS_2 похожа на геометрию молекулы того же состава в первом возбужденном состоянии, и фрагмент CS_2 находится практически в одной плоскости с PtP_2 (диэдральный угол 6°). Считается, что связывание обусловлено одноэлектронным переносом через атом Pt с верхней заполненной молекулярной π-орбитали лиганда на его нижнюю разрыхляющую МО, при этом полагают, что атом Pt^0 окисляется до состояния Pt^{II}. Однако существенное различие двух расстояний Pt–P и значительное отклонение углов у атома Pt от 90° подчеркивают непригодность простой теории локализованных связей для описания связывания в таких сложных частицах.

Оранжевый комплекс $[Pd(CS_2)(PPh_3)_2]$ изоструктурен комплексу Pt. Продолжение работ привело к получению темно-зеленого комплекса $[V(\eta_5\text{-}C_5H_5)_2 \cdot (CS_2)]$, димерного $[(Ph_3P)Ni(\mu\text{-}CS_2)_2Ni(PPh_3)]$ и различных комплексов CS_2 с Fe, Ru, Rh и Ir. Темно-красный комплекс $[Rh(CS_2)_2Cl(PPh_3)_2]$, вероятно, включает псевдо-октаэдрический Rh^{III}, причем один из лигандов CS_2 действует как η^2-лиганд, как в описанном выше комплексе Pt, а второй лиганд связан с центральным атомом σ-связью через один атом S. Напротив, реакция $[Fe_3(CO)_{12}]$ с избытком CS_2 в гексане (в течение нескольких часов, 80 °C, давление CO/Ar 10 атм) приводит к образованию оранжевого комплекса $[\{Fe_2(CO)_6\}_2(\mu_4\text{–}C_2S_4)]$ в качестве одного из продуктов (1–2%). Как видно из рис. 8.23,*б*, в структуру входят два фрагмента $\{Fe_2(CO)_6\}$, связанные мостиковыми связями через плоскую группу $\{S_2C{=}CS_2\}$, которая, в свою очередь, может рассматриваться как остаток этентетратиола, образованный соединением двух молекул CS_2 [130].

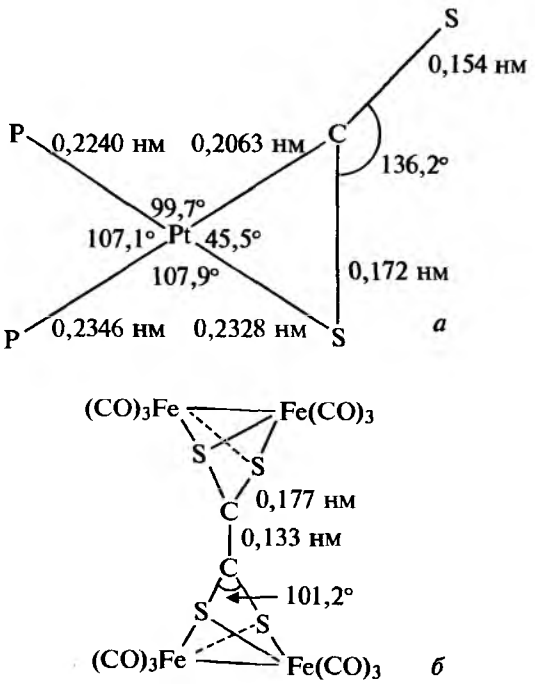
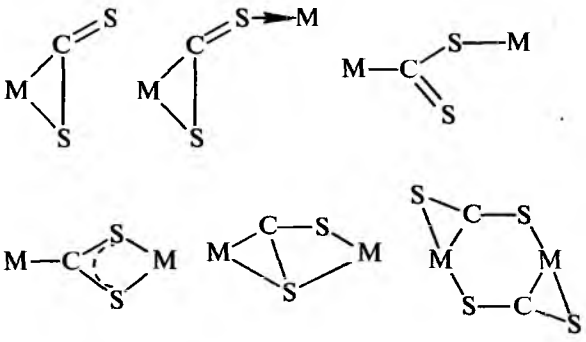


Рис. 8.23. Координация атома Pt в $[Pt(CS_2)(PPh_3)_2]$ (*а*). Структура $[\{Fe_2(CO)_6\}_2(\mu_4\text{-}C_2S_4)]$ (*б*)

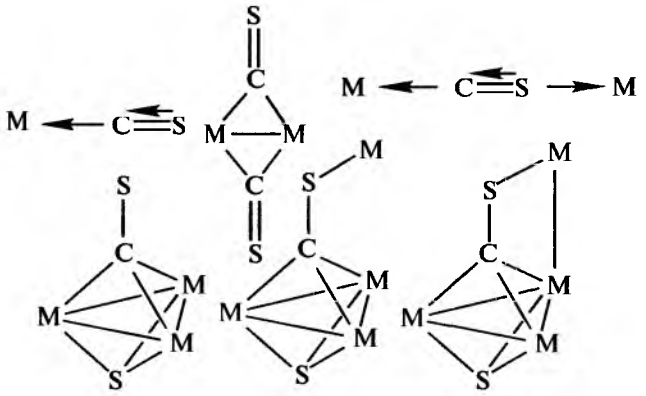
В настоящее время известны многочисленные η^1, η^2 и мостиковые способы координации CS_2, они схематически показаны на рисунке [131]:



Реакции внедрения CS_2 известны для всех элементов, которые участвуют в аналогичных реакциях с CO_2 (с. 293), а также для связей M–N, если $M = Sb^{III}$, Zr^{IV}, Nb^V, Ta^V и т.д. Взаимодействие CS_2 с Au_2Cl_6 приводит к новому виду внедрения по связи Au–Cl, при этом образуются оранжевые кристаллы хлордитиоформиатного комплекса состава $[AuCl_2(\eta^2\text{-}S_2CCl)]$ [132]. Родственный дитиоформиатный лиганд HCS_2^- был синтезирован путем внедрения CS_2 по связи Ru–H комплекса состава $[RuH(CO)Cl(PPh_3)_2(4\text{-винилпиридин})]$; при этом образовывался желтый комплекс

$[Ru(CO)Cl(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}S_2CH)]\cdot thf$ [133]. Возможно, к еще более загадочному результату приводит обработка дисульфидом углерода (кипячение с обратным холодильником) оранжевого 11-вершинного металлатиаборанового *нидо*-кластера состава $[8,8\text{-}(PPh_3)_2\text{-}8,7\text{-}нидо\text{-}RhSB_9H_{10}]$ (ср. со структурой (**42**), с. 178). В результате такой обработки с выходом 37% образуется светло-оранжевый *нидо*-кластер состава $[8,8\text{-}(PPh_3)_2\text{-}\mu\text{-}8,9\text{-}(\eta^2\text{-}S_2CH)\text{-}8,7\text{-}RhSB_9H_9]$ с уникальной дитиоформиатной мостиковой связью между Rh(8)–B(9), возможно, за счет присоединения $B\text{–}H_t(9)$ по связи C–S [134].

В настоящее время хорошо изучены стабильные тиокарбонильные комплексы, содержащие трудноуловимый лиганд CS; известны и способы координации этого лиганда (концевая, мостиковая и полигапто); они схематически показаны на рисунке [135].



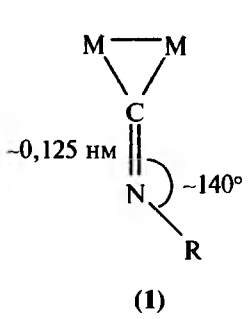
Подобным образом были описаны комплексы CSe и CTe [136]. Обзор по структурам и химическим свойствам комплексов CS можно найти в [137]; работы в этой области продолжаются [138].

8.8. Цианиды и другие соединения со связью углерод–азот

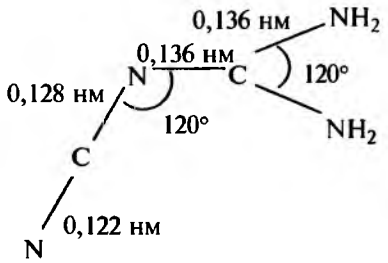
Химия соединений, содержащих группу CN, и широка, и разнообразна. Типы этих соединений перечислены в табл. 8.7, в которой также дана некоторая информация об их структуре. Происхождение названий цианид, цианоген и т.д. связано со свойством образовывать темно-синие пигменты с солями железа (например, берлинская лазурь (т. 2, с. 422) — от греческого κυανος — *cyanos*, темно-синий).

В химии соединений, содержащих CN-группу, оказалась полезной концепция псевдогалогенов. Сам термин был введен в 1925 г. для ряда одновалентных радикалов с прочными связями, таких как CN, OCN, SCN, SeCN (а также N_3 и т.д.). Эти группы могут образовывать анионы X^-, протонные кислоты HX и иногда нейтральные частицы X_2, XY и т.д. Полезно также отметить, что CN^- изоэлектронен C_2^{2-} (с. 281) и некоторым важным лигандам, например CO, N_2 и NO^+. Аналогично цианат-ион OCN^- изоэлектронен CO_2, N_3^-, фульминат-иону (CNO^-) и т.д. [139].

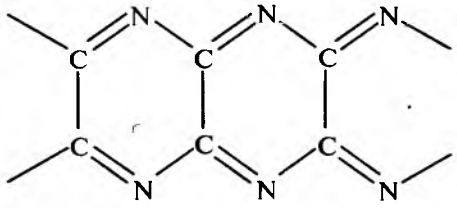
Цианоген (дициан) $(CN)_2$ — бесцветный ядовитый газ (как HCN) с температурой плавления –27,9 °C и температурой кипения –21,2 °C (ср. Cl_2, Br_2). В чистом виде он термически достаточно устойчив (до 800 °C), но следы примесей при 300–500 °C облегчают полимеризацию до парацианогена — темного твердого вещества, которое, возможно, имеет конденсированную полициклическую структуру (**3**).



(1)



(2)



(3)

Полимер распадается до $(CN)_2$ при температуре выше 800 °C и до радикалов CN, если температура выше 850 °C. $(CN)_2$ может быть получен с выходом 80% мягким окислением CN^- водной Cu^{II}; реакция сложная, но может быть упрощенно записана так:

$$2CuSO_4 + 4KCN \xrightarrow{H_2O,\,60\,^\circ C} (CN)_2 + 2CuCN + 2K_2SO_4$$

CO_2, который также образуется (20%), может быть удален пропусканием продукта над твердым NaOH, а побочный продукт CuCN может быть далее окислен горячим водным Fe^{III} для завершения превращения:

$$2CuCN + 2FeCl_3 \xrightarrow[\text{нагревание}]{H_2O} (CN)_2 + 2CuCl + 2FeCl_2$$

Таблица 8.7. Некоторые соединения, содержащие группу CN

Название	Общепринятая формула	r(C–N), нм	Примечания [a]
Цианоген (дициан)	N≡C–C≡N	0,115	Молекула линейная; r(C–C) = 0,138 нм (короткое)
Парацианоген	$(CN)_x$	–	Нелетучий полимер, см. текст
Диизоцианоген	CN–NC	0,118 (расчет)	Молекула линейная, симметричная; неустойчив [140]
Изоцианоген	CN–CN	0,118; 0,116 (расчет)	Молекула зигзагообразная, несимметричная; устойчив
Циановодород	H–C≡N	0,1156	Молекула линейная, r(C–H) = 0,1065 нм
Цианид-ион	$(C{\equiv}N)^-$	0,116	$r_{эфф}$ = 0,192 нм при «свободном вращении» в MCN
Цианиды (нитрилы)	M–C≡N (R–C≡N)	0,1158	Молекула линейная r(C–C) = 0,1460 нм (для MeCN)
Изоцианиды	R–N≡C	0,1167	Молекула линейная $r(H_3C–N)$ = 0,1426 нм (для MeNC). Координированные изоцианиды слегка изогнуты, например в $[M(\leftarrow C{=}N–C_6H_5)_6]$ угол CNC 173°; r(C=N) = 0,1176 нм; известно также мостиковое связывание, например структура (1) на с. 299
Цианогалогениды (цианиды галогенов)	X–C≡N	0,116	Молекулы линейные
Цианамид	H_2N–C≡N	0,115	Линейный фрагмент NCN $r(C–NH_2)$ = 0,131 нм
Дицианамид	N≡C–N=C$(NH_2)_2$	0,122–0,136	См. структуру (2) на с. 299
Цианурoвые соединения	$\{-C(X){=}N-\}_3$	0,134	Циклические тримеры; X = Hal, OH, NH_2
Цианат-ион	$(O–C{\equiv}N)^-$	~0,121	Линейный
Изоцианаты	R–N=C=O	0,120	Линейная группа NCO; угол RNC ~126°
Фульминат-ион	$>(C{=}N–O)^-$	0,109	Линейный; в другой форме AgCNO r(C–N) = 0,112 нм
Тиоцианат-ион	$(S–C{\equiv}N)^-$	0,115	Линейный
Тиоцианаты	R–S–C≡N (M–S–C≡N)	0,116	Линейная группа NCS, угол RSC 100° в MeSCH; угол MSC разный (80–107°)
Изотиоцианаты	R–N=C=S	0,122	Линейная группа NCS, угол HNC 135° в HNCS; угол MNC разный (111–180°)
Селеноцианат-ион	$(Se–C{\equiv}N)^-$	~0,112	Линейная группа NCSe

[a] Некоторые группы могут также играть роль мостиковых лигандов в комплексах металлов, например –CN–, >NCO, –SCN–.

В промышленности $(CN)_2$ получают прямым газофазным окислением HCN кислородом (над серебряным катализатором), или хлором (над активированным углем), или диоксидом азота NO_2 (над кальциевым стеклом). $(CN)_2$ вполне стабилен в H_2O, EtOH и Et_2O, но медленно разлагается с образованием HCN, HNCO, $(H_2N)_2CO$ и $H_2NC(O)C(O)NH_2$ (оксамид). В щелочных растворах образуются CN^- и $(OCN)^-$ (ср. с галогенами).

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

Цианид водорода или синильная кислота (т. пл. –13,3 °C, т. кип. 25,7 °C) — чрезвычайно ядовитое вещество с очень высокой диэлектрической проницаемостью (с. 60). Он смешивается с H_2O, EtOH и Et_2O. В водных растворах он еще более слабая кислота, чем HF; его константа диссоциации K_a равна $7{,}2 \cdot 10^{-10}$ при 25 °C. Ранее его получали в промышленности обработкой NaCN или $Ca(CN)_2$ кислотой, но более современные каталитические процессы основываются на прямой реакции между CH_4 и NH_3 [141], например:

процесс Андрусова

$$CH_4 + NH_3 + 1^1/_2O_2 \xrightarrow[2\text{ атм, }1000–1200\text{ °C}]{\text{Pt/Rh или Pt/Ir}} HCN + 3H_2O$$

процесс Дегусса

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[1200-1300\,^\circ C]{Pt} HCN + 3H_2$$

Оба процесса рассчитаны на осуществление в проточной системе при большой скорости потока и на быстрое «замораживание» образующихся газов; при этом может быть достигнут выход до 90%. Следует отметить, что в США в год производится 600 000 т этого высокотоксичного вещества (1992 г.), а мировое производство превышает один миллион тонн в год. Из всего этого количества HCN 41% расходуется на производство адипонитрила для синтеза найлона и 28% — на производство акриловых пластмасс:

$$HCN + Me_2CO \longrightarrow \text{ацетонциангидрин}$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} \text{сульфат метакриламида}$$

$$\xrightarrow{MeOH} \text{метилметакрилат}$$

HCN также используется в синтезе $(ClCN)_3$ для производства пестицидов (9%), в производстве NaCN для извлечения золота (13%) и в синтезе комплексообразующих хелатных агентов, таких как ЭДТА (4%) и т.д.

Как указывалось выше, $CN^-(aq)$ легко окисляется до $(CN)_2$ или OCN^-; значения E°, рассчитанные по величинам свободной энергии (с. 407), составляют:

$$^1/_2(CN)_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HCN;$$

$$E^\circ = +0{,}37\ В$$

$$OCN^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CN^- + H_2O;$$

$$E^\circ = -0{,}14\ В$$

Под действием сильных восстановителей, таких как Pd/H_2 при 140 °C, HCN может также восстанавливаться до $MeNH_2$.

Цианиды щелочных металлов MCN синтезируются прямой нейтрализацией HCN. Они кристаллизуются в структуре NaCl (M = Na, K, Rb) или CsCl (M = Cs, Tl), что согласуется с моделью «свободного» вращения групп CN^-. Эффективный радиус равен ~0,190 нм, т.е. промежуточный между соответствующими величинами для Cl^- и Br^-. При уменьшении температуры структура меняется: в результате параллельного размещения ионов CN^- симметрия понижается. LiCN отличается свободной упаковкой частиц (КЧ Li 4), что объясняет его низкую плотность (1,025 г · см$^{-3}$) и необычно низкую температуру плавления (160 °C, ср. 565 °C для NaCN и 634 °C для KCN). Мировое производство цианидов щелочных металлов в 1989 г. составило ~340 тыс. т. NaCN легко вступает в реакцию комплексообразования с Ag и Au в условиях мягкого окисления, поэтому он широко используется для извлечения этих металлов из их низкосортных руд (метод впервые запатентовали в 1888 г. Р. Форрест, У. Форрест и Дж. МакАртур):

$$8NaCN + 4M + 2H_2O + O_2 \longrightarrow$$

$$4Na[M(CN)_2] + 4NaOH$$

Вплоть до 1960-х гг., когда HCN стал доступен, NaCN синтезировали по процессу Кастнера через амид и цианамид натрия:

$$2Na + C + 2NH_3 \xrightarrow{750\,^\circ C} 2NaCN + 3H_2$$

Ион CN^- может координироваться либо как моно-, либо как бидентатный лиганд [142]. Из-за близкой электронной плотности атомов C и N по рентгенографическим данным обычно сложно установить, какой из этих атомов служит донором в монодентатном комплексе. Однако в тех случаях, где удалось провести нейтронографическое исследование, было установлено, что донором является атом C (как в CO). Очень часто CN^- координируется как мостиковый лиганд –CN–, например в AgCN и AuCN (оба они представляют собой бесконечные линейные цепочечные полимеры), а также в соединениях типа берлинской лазури (т. 2, с. 422). Такое же стремление к образованию донорно-акцепторных связей за счет свободной пары электронов атома N, характерное для координированной группы M–CN, может быть проиллюстрировано моноядерными комплексами BF_3 с тетрацианоникелатами и гексацианоферратами, например $K_2[Ni(CN \cdot BF_3)_4]$ и $K_4[Fe(CN \cdot BF_3)_6]$.

Комплекс $CuCN \cdot NH_3$ представляет собой пример необычного связывания CN как мостикового лиганда с присоединением по атому C, что характерно для μ-CO-комплексов (т. 2, с. 268). Действительно, этот комплекс уникален, так как в нем группы CN являются тридентатными и связывают атомы металла в плоскую сетку через группировки $\begin{matrix} Cu \\ \vdots \\ Cu \end{matrix}\!\!>\!C-N-Cu$, как показано на рис. 8.24.

Другие цианидные комплексы обсуждаются в разделах, посвященных соответствующим металлам. В органической химии известны и нитрилы R–CN, и изонитрилы R–NC. Изоцианиды широко изучались как лиганды (т. 2, с. 266) [143]. Хорошо описаны также более сложные способы координации частиц CN^-, RCN и RNC [144].

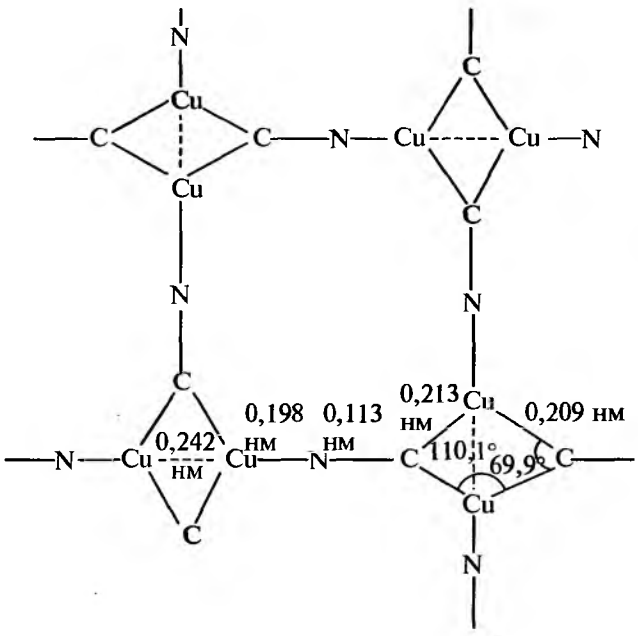


Рис. 8.24. Схематическое изображение слоистой структуры $CuCN \cdot NH_3$, демонстрирующее тридентатные группы CN; каждый атом Cu связан также с молекулой NH_3, находящейся на расстоянии 0,207 нм. Следует отметить необычное КЧ атома Cu — 5: в его координационную сферу включен также соседний атом Cu, находящийся на расстоянии 0,242 нм (что на 0,013 нм меньше расстояния Cu–Cu в металле). Линии на диаграмме обозначают геометрию и не представляют электронные пары

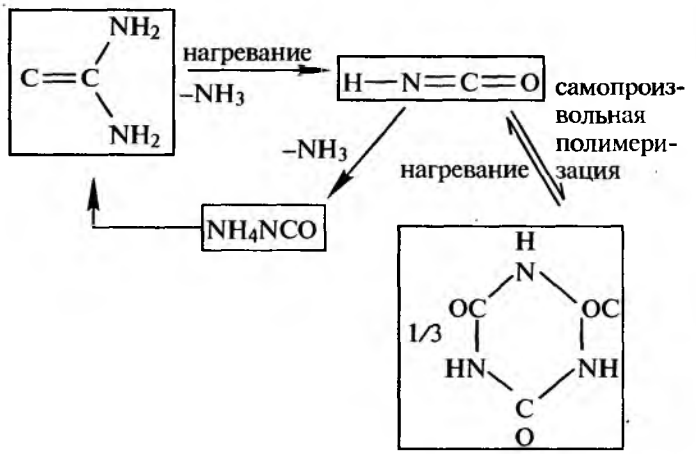
Галогениды цианогена X–CN — бесцветные, летучие, реакционноспособные соединения, которые можно рассматривать как псевдогалогенные аналоги межгалогенных соединений XY (т. 2, с. 171) (табл. 8.8).

Все они склонны к тримеризации с образованием циклических цианургалогенидов (рис. 8.25), особенно в присутствии свободного HX. FCN получают пиролизом $(FCN)_3$, который, в свою очередь, получают фторированием $(ClCN)_3$ фторидом натрия в тетраметиленсульфоне. ClCN и BrCN синтезируют прямой реакцией X_2 с MCN в воде или CCl_4, а ICN получают «сухим способом» взаимодействием $Hg(CN)_2$ и I_2. Аналогично, бесцветные кристаллы цианамида H_2NCN (т. пл. 46 °C) образуются в результате взаимодействия NH_3 с ClCN, они тримеризуются до меламина при 150 °C (рис. 8.25). В. промышленности цианамид получают кислотной обработкой CaNCN (см. дополнение 8.9). «Димер» (дицианамид) $CNC(NH_2)_2$ может быть получен кипячением цианамида кальция с водой: образующиеся бесцветные кристаллы состоят из нелинейных молекул, в которых связи C–N различаются по длине (три типа) (см. табл. 8.7).

Таблица 8.8. Галогениды цианогена

Свойство	FCN	ClCN	BrCN	ICN
Т. пл., °C	−82	−6,9	51,3	146
Т. кип., °C	−46	13,0	61,3	146 (возг.)

Гидроксильное производное X–CN — это циановая кислота HO–CN. Ее нельзя получить в чистом виде из-за быстрого разложения, но, вероятно, она образуется в количестве ~3% при синтезе ее таутомера, изоциановой кислоты (HNCO), из цианата натрия и HCl. HNCO быстро тримеризуется до циануровой кислоты (рис. 8.25), но может быть регенерирована пиролизом. Это достаточно сильная кислота ($K_a = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ при 0 °C), она замерзает при −86,8 °C и кипит при 23,5 °C. Альтернативный способ синтеза HNCO и $(HNCO)_3$ — термолиз мочевины. Обратная реакция, включающая изомеризацию цианата аммония, является классической реакцией синтеза мочевины по Ф. Вёлеру (1828 г.) [145].



Некоторые из этих соединений и их производных важны в промышленности и других областях человеческой деятельности. Мочевина уже упоминалась выше (с. 292). Мировое производство хлоризоциануратов $(ClNC{=}O)_3$ в 1987 г. составило приблизительно 80 000 т (50 000 т приходилось только на США, причем 75% этого количества расходовалось на дезинфекцию бассейнов, а большая часть остального — на чистящие порошки, бытовые отбеливатели и средства для мытья посуды) [141].

Цианаты щелочных металлов устойчивы, их легко получить мягким окислением водных растворов цианидов с использованием оксидов Pb^{II} или Pb^{IV}. Синтез NaNCO в промышленных масштабах основан на реакции мочевины с Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + 2OC(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{(сухие в-ва)}]{\text{нагревание}} 2NaNCO + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Дополнение 8.9. Производство цианамидов

Основной продукт производства цианамидов — цианамид кальция CaNCN (т. пл. 1340 °C), получаемый действием азота на карбид кальция CaC_2.

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000\,^\circ C} CaNCN + C$$

CaNCN используется как удобрение, как средство от сорняков и как дефолиант на хлопковых полях. Он также используется для получения цианамида, дициандиамида и меламиновых пластмасс. Ранее его производство превышало 1,3 млн т в год, но в последние несколько лет оно существенно снизилось, особенно в США, где CaNCN как азотное удобрение был вытеснен другими веществами. В 1990 г. бóльшая часть производства цианамида кальция приходилась на Японию, Германию и Канаду.

Кислотная обработка CaNCN приводит к образованию свободного цианамида H_2NCN, который в дальнейшем дает различные продукты в зависимости от pH: при pH ≤ 2 или >12 образуется мочевина, но при pH 7–9 наблюдается димеризация до дициандиамида $NCNC(NH_2)_2$. Растворы наиболее устойчивы при pH ~5. Синтез H_2NCN в промышленных масштабах осуществляется длительным насыщением углекислым газом водной суспензии цианамида кальция в присутствии графита. Суммарную реакцию можно представить в следующем виде:

$$CaNCN + CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2NCN + CaCO_3$$

Взаимодействие H_2NCN с H_2S приводит к образованию тиомочевины $SC(NH_2)_2$

Дициандиамид образует белые, негигроскопичные кристаллы, плавящиеся с разложением при 209 °C. Наиболее важная реакция этого соединения — его превращение в меламин (рис. 8.25) в ходе пиролиза при температуре выше температуры плавления под давлением NH_3 для предотвращения разложения с выделением аммиака. Меламин используется в основном в синтезе меламино-формальдегидных смол. Суммарный объем годового производства H_2NCN и $NCNC(NH_2)_2$ составляет примерно 30 000 т.



Рис. 8.25. Плоские структуры молекул циануровой кислоты и ее производных (все шесть расстояний C–N в цикле эквивалентны)

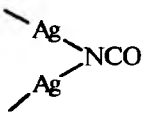
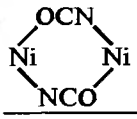
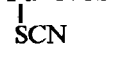
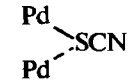
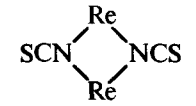
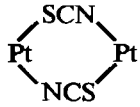
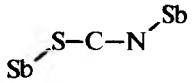
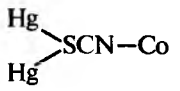
Опираясь на концепцию псевдогалогенов (с. 299), можно ожидать, что существует цианатный аналог цианогена, т.е. NCO–OCN, однако свидетельств тому мало, что согласуется с данными о затрудненности катенации кислорода. Тиоцианоген $(SCN)_2$, напротив, умеренно стабилен. Он может быть получен в виде белых кристаллов из суспензии AgSCN в Et_2O или SO_2 либо окислением аниона бромом или иодом при низких температурах. Температура плавления $(SCN)_2$ ~–7 °C; он плавится с образованием нестабильной суспензии оранжевого цвета, которая быстро полимеризуется до кирпично-красного твердого паратиоцианогена $(SCN)_x$ [146]. Эта самопроизвольная полимеризация препятствует исследованию структуры, но, вероятно, строение молекулы можно описать формулой N≡C–S–S–C≡N с нелинейным центральным фрагментом C–S–S–C. Аналогичным образом может быть синтезирован $(SeCN)_2$, представляющий собой желтый порошок, полимеризующийся с образованием красного твердого вещества.

Тиоцианаты и селеноцианаты получают сплавлением соответствующих цианидов с S или Se. Оба иона SCN^- и $SeCN^-$ линейные, как и OCN^-. (О ионе $TeCN^-$ см. т. 2, с. 127.) Обработка KSCN сухим $KHSO_4$ приводит к образованию свободной изотиоциановой кислоты HNCS — кристаллического белого твердого вещества, устойчивого при температуре ниже 0 °C, но быстро разлагающегося при комнатной температуре на HCN и желтое твердое вещество состава $H_2C_2N_2S_3$. Тиоциановая кислота HSCN, как и HOCN, в чистом виде не получена,

но известны такие соединения, как MeSCN и $Se(SCN)_2$.

Тиоцианат-ион хорошо изучен как амбидентатный лиганд (в котором донорным атомом может быть либо S, либо N). Он также выступает в качестве бидентатного мостикового лиганда –SCN– и даже в качестве тридентатного лиганда >SCN– [147, 148, 149]. Лиганды OCN^- и $SeCN^-$ изучены в меньшей степени, но в целом они похожи. Предварительные сведения о способе координации иногда могут быть получены методом колебательной спектроскопии: при координации по атому N частоты колебаний ν(CN) и ν(CS) увеличиваются по сравнению с этими частотами в некоординированном ионе, в то время как при координации по атому S величина ν(CN) не меняется, а частота ν(CS) увеличивается лишь немного. При мостиковом связывании возрастают и ν(CN), и ν(CS). Аналогичные закономерности замечены в комплексах OCN^- и $SeCN^-$. Однако частоты этих групповых колебаний в действительности существенно накладываются на частоты колебаний, относящихся к самому лиганду или к комплексу в целом. Поэтому данные колебательной спектроскопии не всегда дают

Таблица 8.9. Виды связывания, установленные по данным рентгеноструктурного анализа

Вид связывания	Пример	Примечание
Ag–NCO	$[AsPh_4][Ag(NCO)_2$	Линейный анион
Mo–OCN	$[Mo(OCN)_6]^{3-}$, $[Rh(OCN)(PPh_3)_3]$	Только по данным ИК спектроскопии
	AgNCO	Ср. с фульминатом в табл. 8.7
	$[Ni_2(NCO)_2\{N(CH_2CH_2NH_2)_3\}_2][BPh_4]_2$	Изогнутая группа Ni–N–C
Co–NCS	$[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$	Связевая изомерия
Co–SCN	$[Co(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$	
	$Pd(NCS)(SCN)\{Ph_2P(CH_2)_3PPh_2\}]$	В одном кристалле и N-, и S-монодентатное связывание лигандов
	$K_2[Pd(SCN)_4]$	Слабое мостиковое связывание атома S со вторым атомом Pd
	$[NBu^n_4]_3[Re_2(NCS)_{10}]$	Мостиковое связывание атома N (и концевое) [154]
Co–NCS–Hg	$[Co(NCS)_4Hg]$	Бидентатный лиганд, различные металлы
	$[Pt_2(Cl)_2(PPr_3)_2(SCN)_2]$	Бидентатный лиганд, один и тот же металл
	Ph_2SbSCN	Полимер со спиральной цепью [149]
	$[Co(NCS)_6Hg_2] \cdot C_6H_6$	Тридентатный лиганд
Ni–NCSe	$[Ni(HCONMe_2)_4(NCSe)_2]$	Донорный атом N
Co–SeCN	$K[Co(dmg)_2(SeCN)_2]$ [a]	Донорный атом Se

[a] dmg — диметилглиоксим.

надежный критерий определения вида связывания. Данные спектроскопии ЯМР ^{14}N и ^{13}C [150] находят все большее применение, но наиболее надежные результаты, по крайней мере для кристаллических комплексов, основываются на исследовании дифракции рентгеновских лучей [151]. Разнообразие обнаруженных к настоящему времени способов координации проиллюстрировано в табл. 8.9, опирающейся на таблицу, предложенную А. Норбери [147].

Феноменологически металлы можно разделить на два класса: металлы класса *a* склонны к связыванию лигандов по атому N, а металлы класса *b* — по атому S (см. ниже). Однако следует отметить, что влияние кинетического фактора, растворимости, а также относительной термодинамической устойчивости иногда усложняет картину; так, хорошо известна так называемая связевая изомерия, например в $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ и $[Co(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$. При классификации лигандов и акцепторов в терминах классов *a* и *b* (или как «жесткие» и «мягкие») замечено, что металлы с 3-й по 8-ю группы, а также лантаниды и актиниды образуют преимущественно –NCS-комплексы; то же относится к «легким» переходным металлам из 9–12-й групп (Co, Ni, Cu, Zn); более тяжелые элементы из этих групп (Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Hg), напротив, образуют в основном комплексы со связью через атом S. Ag и Cd занимают промежуточное положение и образуют оба типа комплексов (см. также [152], [153]). Интерпретация этих наблюдений не очень надежна. Рассматривается влияние стерического фактора (связывание по атому N, приводящее обычно к линейной структуре, нуждается в меньшем свободном пространстве, чем изогнутая структура со связью типа M–S–CN). Существенную роль могут играть также электронные факторы. Однако детальное описание природы связывания все еще обсуждается, и сторонники разных типов влияния электронного фактора предлагают множество различных интерпретаций. В попытках осмыслить фактический материал исследователи прибегали также к анализу свойств растворителя (диэлектрическая проницаемость ε, координирующая сила и т.д.). Очевидно, что эти различные объяснения не являются взаимоисключающими и что они лишь подчеркивают многообразие аспектов этого чрезвычайно трудного для объяснения и тонко сбалансированного явления. Взаимосвязь различных интерпретаций обобщена в табл. 8.10.

Информации о комплексах $SeCN^-$ меньше, но похоже, что к ним применимы выводы, сформулированные для SCN^-. Комплексы OCN^-, напротив, рассматривать с тех же позиций нелегко: в действительности известно очень мало цианатокомплексов (–OCN), лиганд обычно координируется через атом N (изоцианато) [151].

Таблица 8.10. Виды связывания в тиоцианатных комплексах

Тип металла [a]	σ-Донорный лиганд	Растворитель с высокой ε	Растворитель с низкой ε	π-Акцепторный лиганд
Класс *a*	–NCS	–NCS	–SCN	–SCN
Класс *b*	–SCN	–SCN	–NCS	–NCS

[a] Иногда обсуждается в терминах «жестких» и «мягких» кислот и оснований.

8.9. Металлоорганические соединения

Соединения с непосредственными связями M–C представляют собой огромную область, объединяющую неорганическую и органическую химии. Общая характеристика этого класса соединений дана в разд. 19.7 (т. 2, с. 264), а отдельные аспекты и детали обсуждаются по главам вместе с конкретными элементами, например щелочными металлами (с. 104–107), щелочноземельными металлами (с. 126–137), металлами 13-й группы (с. 245–253) и т.д. В дополнение к ссылкам [22–29] из гл. 19 (см. т. 2, с. 283) много полезной информации можно найти в книгах [155–160].

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Chaps. 1 and 2, pp. 58–89. J. Chem. Educ. Publ., 1956.

2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Interscience, New York, 1992, Vol. 4: Carbon and artificial graphite, pp. 949–1015; Activated carbon, pp.1015–1037; Carbon black, pp. 1037–74; Diamond, natural and synthetic, pp. 1074–1096; Natural graphite, pp. 1097–1117; Carbon and graphite fibres, Vol. 5, pp. 1–19 (1993). См. также H.O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1993, 399 p.

2a R.M. Hazen, *The New Alchemists: Breaking Trough the Barriers of High Pressure*, Times Books, New York, 1994, 286 pp. P.W. May, *Endeavour*, **19**, 101–106 (1995).

3 B. Bolin, The carbon cycle, *Scientific American*, September 1970, reprinted in *Chemistry in the Environment*, pp. 53–61, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.

4 *SCOPE Report 10 on Environmental Issues*, Carbon, pp. 55–58, Wiley, New York, 1977, SCOPE — the Scientific Committee on Problems of the Environment; доклад на ICSU (Международном Совете Научных Союзов).

5 The Royal Society (London), *The Greenhouse Effect: the scientific basis for policy*, Submission to the House of Lords Select Committee, 40 pp. (1989). См. также *Global Climate Change*, Information Pamphlet (12 pp.) issued by American Chemical Society (1990); B. Hileman, Global Warming, *Chem. & Eng. News*, April 27, 7–19 (1992) (а также ссылки из перечисленных источников).

6 B. Bolin, B.R. Doos, J. Jäger, R.A. Warrick (eds). Scope 29, *The Greenhouse Effect, Climatic Change and Ecosystems*, 2nd edn., 1989, 574 pp.

7 A.G. Whittaker, *Science*, **200**, 763–764 (1978). См. также Anon, *Chem. & Eng. News*, 29 Sept., p. 12 (1980).

8 H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Wiley, Chichester, 1988.

9 N.E. Holden, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 941–958 (1990).

10 J.M. Michels, *Dating Methods in Archeology*, Seminar Press, New York, 1973, 230 pp., S. Fleming, *Dating in Archeology: A Guide to Scientific Techniques*, Dent, London, 1976, 272 стр.

11 J.E. Field (ed.), *The Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1979, 660 pp.

12 M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, *Science*, **259**, 1592–1593 (1993).

13 P.K. Bachmann, R. Messler, *Chem. & Eng. News*, May 15, 24–39 (1989).

14 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162–164 (1985).

15 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature*, **347**, 354–358 (1990).

16 R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada, H.W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1423–1425 (1990)

17а M.A. Wilson, L. S.K. Pang, A.M. Vassallo, *Nature*, **355**, 117–118 (1992).

17б P.R. Busek, S.J. Tsipurski, R. Hettich, *Science*, **257**, 215–217 (1992).

17в T.K. Dalt, P.R. Buseck, P.W. Williams, C.F. Lewis, *Science*, **259**, 1599–1601 (1993).

17г R. Dagani, *Chem. & Eng. News*, Aug. 1, 1994, pp. 4, 5. См. также L. Becker, R.J. Poreda, J.L. Bada, *Science*, **272**, 249–252 (1996).

18 R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R.L. Whetten, *Nature*, **353**, 149–153 (1991). D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2861–2862 (1991).

19 D.E. Manolopoulos, P.W. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **96**, 7603–7614 (1991).

20 F. Diederich, R.L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M.M. Alvarez, *Science*, **254**, 1768–1770 (1991). R. Taylor, G.J. Langley, T.J.S. Dennis, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1043–1046 (1992). K. Kikuchi, Y. Achiba et al., *Nature*, **357**, 142–145 (1992).

20а P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, 1995, 392 pp.

21 W.I.F. David, R.M. Ibberson, J, C. Mathewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **353**, 147–149 (1992).

22 M.F. Meidine, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1534–1537 (1992).

23 A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Suzuki, M. Kono, Y. Saito, H. Sinohara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1472–1473 (1992).

24 J.D. Crane, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1764–1765 (1992).

25 G. von Helden, M.-T. Hsu, P.R. Kemper, M.T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835–3837 (1991).

26 R.F. Curl, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **343**, 119–132 (1993).

27 H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1412–1415 (1993). R.M. Baum, *Chem. & Eng. News*, May 17, 32–34 (1993) (и приведенные ссылки).

28 W.A. Scrivens, J.M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1207–1209 (1993).

29 M.R. Banks et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149–1152 (1993).

30 C. Rüchardt et al., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 584–586 (1993).

31 J.H. Holloway et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 966–969 (1991).

32 A.A. Tuinman, A.A. Gakh, J.L. Adcock, R.N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5885–5886 (1993).

33 A.A. Gakh, A.A. Tuinman, J.L. Adcock, R.A. Sachleben, R.N. Comption *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 819–820 (1994).

34 G.A. Olah, I. Busci, C, Lambert, R. Anisfeld, N.J. Trivedi, D.K. Sensharma, D.K.S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385–9387 (1991).

35 P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1230–1232 (1993).

36 P.R. Birketrt, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature*, **357**, 479–481 (1992).

37 F.N. Terbe et al., *Science* **256**, 822–825 (1992).

38 M. Creegan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1103–1105 (1992).

39 Y. Elemes et al., *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **31**, 351–353 (1992).

40 J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1784–1785 (1993) (и приведенные ссылки).

41 N.S. Schneider, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 463–464 (1994).

42 Y. Oshawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 781–782 (1992).

43 W.K. Fullagar, I.R. Gentle, G.A. Heath, J.W. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 525–527 (1993).

44 R.H. Douthwaite, A.R. Brough, M. L.H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 267–268 (1994).

45 P.W. Stephens et al., *Nature*, **351**, 632–634 (1991). См. также H.H. Wang et al., *Inorg. Chem.*, **30**, 2838–2839 (1991).

46 R.C. Hadson, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 11–15 (1993) (и приведенные ссылки).

47 J.M. Hawkins, A. Meyer, T. Lewis, S. Loren, F.J. Hollander, *Science*, **252**, 312–314 (1991).

48 A. Hirsh, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1138–1141 (1993) (и приведенные ссылки).

49 P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9408–9409 (1991). P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 134–142 (1992).

50 A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, M.M. Olmstead, S.R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8953–8955 (1991).

50а H.-F. Hsu, J.R. Sharpley, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9192–9193 (1996).

50б M.-J. Arce, A.L. Viado, Y.-Z. An, S.I. Khan, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3775–3776 (1996).

51 T. Suzuki, Q.C. Li, K.C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7301–7302 (1992).

52 T. Guo, C. Jin, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4048–4050 (1991).

53 T. Pradeep, V. Vijayakrishnan, A.K. Santra, C. N.R. Rao, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10564–10565 (1991).

54 J.R. Bowser, D.A. Jelcki, T.F. George, *Inorg. Chem.*, **31**, 156–157 (1992).

55 R.E. Smalley et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564–7568 (1991).

56 R.E. Smalley et al., *Science*, **257**, 1661–1664 (1992).

57 M.M. Ross, H.H. Nelson, J.H. Callagan, S.W. McElvaney, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5231–5234 (1992).

58 H. Shinohara et al., *Nature*, **357**, 52–54 (1992).

59 E.G. Gillan, C. Yeretzian, K, S. Min, M.M. Alvarez, R.L. Whetten, R.B. Kaner, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6869–6871 (1992).

60 J. Baggott, *Perfect Symmetry* (the discovery of buckminsterfullerene), Oxford University Press, Oxford, 1994, 300 pp. H. Aldersley-Williams, *The Most Beautiful Molecule*, Aurum Press, London, 1995, 340 pp. T. Braun, A. Schubert, H. Maczelka, L. Vasári, *Fullerene Research 1985–1993* (A computer-generated cross-indexed bibliography of the Journal literature), World Scientific, Singapore, 1995, 480 pp. R. Tailor, *The Chemistry of the Fullerenes* (Vol. 4 in *Advanced Series in Fullerenes*), World Scientific, Singapore, 1995, 260 pp. T. Braun (ed.) *Fullerene Science and Technology*, [сейчас издается как периодический журнал, Vol. 3 (1995)], Marcel Dekker, New York. W.E. Billups, W.E. Ciufolini (eds) Buckminsterfullerenes, VCH, New York, 1993, 308 pp. H.W. Kroto, J.E. Fischer, D.E. Cox (eds.), *The Fullerenes*, Pergamon Press, Oxford, 1993, 318 pp.

61 Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3832–3841 (1979) (и приведенные ссылки). См. также H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujui, N. Watanabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **544**, 7–20 (1987) (о структуре $(C_2F)_n$).

62 R. Hagiwara, M. Lerner, N. Bartlett *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573–574 (1989). H. Takenaka, M. Kawaguchi, M. Lerner, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1431–1432 (1987).

63 G.A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 808–820 (1972). G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.E. Williams, L.D. Field, K. Wade, *Hypercation Chemistry*, Wiley, New York, 1987, 311 pp.

64 A.T. Vincent, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 617–622 (1972). G.E. Hardy, J.I. Zink, W.C. Kaska, J. C Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 8001–8002 (1978). См. также E. Fluck, B. Neumuller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **567**, 23–38 (1888) (и приведенные ссылки).

65 W.W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 124–125 (1980).

66 U. Müller, I. Lorenz, F. Schmock, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 693–694 (1979).

67 Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ устойчивого кристаллического углеводорода 3,5,7-триметиладамантила показал наличие трехкоординированного атома C(1) в виде «сплющенной» пирамиды, причем атом C(1) поднят на 0,021 нм над плоскостью трех соседних атомов C; соответствующие углы составляют 120°, 118° и 116° ($\Sigma = 354°$). T. Laube, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 340–351 (1986).

68 M.R. Churchill, W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049–1049 (1978).

69 J.S. Bradley, G.B. Ansell, M.E. Leonowich, E.W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4968–4970 (1981).

70 E. Sappa, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 154 (1979).

71 J.M. Fernandez, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2250–2257 (1981).

72 F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Mьller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 463–465 (1989).

73 F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Hüber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1544–1546 (1988).

74 W. Littke, U. Drück, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 406–407 (1979).

75 B. Kahr, D van Eugen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8305–8307 (1986) (и приведенные ссылки).

76 L.B. Elbert, A. *Rev. Materials Sci.*, **6**, 181–211 (1976). A. Hérold, in F. Levy (ed.) *Intercalated Layered Materials*, pp. 323–421, Reidel, 1979. H. Selig, L.B. Ebert, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **23**, 281–327 (1980) (обзор с ~350 ссылками).

77 M. el Gadi, C. Hérold, P. Lagrange, *Compt. Rend. Acad. Aci. Paris*, **316**, 763–769 (1993).

78 D. Braga, A. Ripamonti, D. Savola, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2026–2028 (1979).

79 E.M. McCarron, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 404–406 (1980).

80 E.M. McCarron, J. Grannec, N. Bartlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 890–891 (1980).

81 G.L. Rosenthal, T.E. Mallouk, N. Bartlett, *Synthetic Metals*, **9**, 433–440 (1984).

82 E. Stumpp, H. Griebel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **579**, 205–210 (1989).

83 Ссылка [2], с. 841–911: карбиды (с. 841), металлокерамические сплавы (с. 848), промышленные твердые карбиды (с. 861), карбид кальция (с. 878), карбид кремния (с. 891).

84 P.W. Fowler, P Tole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1652–1654 (1989).

85 R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 57–71 (1992).

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

87 H.H. Johansen, *Survey of Progress in Chemistry*, **8**, 57–81 (1977). См. также A. Cottrell, *Chemical Bonding in Transition Metal Carbides*, Inst. of Materials, London, 1995, 99 pp.

88 B.C. Guo, K.P. Kerns, A.W. Castleman, *Science*, **255**, 1411–1413 (1992). B.C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *Science*, **256**, 515–516, 818–820 (1992). *J. Chem. Phys.*, **96**, 4166–4168 (1992).

89 R.J. Ternavsky, D.W. Balogh, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4503–4504 (1982). J.C. Gallucci, C.W. Doecke, L.A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1343–1344 (1986).

90 I.G. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1779–1780 (1992).

91 I.G. Dance, *Aust. J. Chem.*, **46**, 727–730 (1993).

92 S.F. Cartier, Z.Y. Chen, G.J. Walder, A.W. Castleman, *Science*, **260**, 195–196 (1993).

93 H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch, R Emrich, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **23**, 993–994 (1984).

94 K.S. Feldman, C.M. Kraebel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3846–3847 (1993).

95 Y. Rubin, C.B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 698–700 (1991).

96 J.E. Jackson, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 591–599 (1984).

97 Z. Xu, J.S. Moore, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 246–249 (1993), and *Abstracts*, ACS Denver Meeting, April 1993.

98 K. Okamoto, T. Kitagawa, K. Takeuchi, K. Komatsu, K. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 173–174 (1985).

99 K. Okamoto, T. Kitagawa, K. Takeuchi, K. Komatsu, A. Miyabo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 923–924 (1888).

100 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 11, 1994, pp. 467–729.

101 J.S. Yadav, V.R. Gadgil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1824–1825 (1989).

102 L. Birkofer, P. Sommer, *Chem. Ber.*, **109**, 1701–1707 (1976).

103 G. Maier, H.P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 566–568 (1988).

104 M.H. Lietzke, C. Mullins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1769–1771 (1981).

105 C.B. Alcock, *Principles of Pyrometallurgy*, Academic Press, London, 1976, 348 pp.

106 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Wiley, New York, **5**, 97–122 (1993).

107 W. Keim, in H. Grünewald (ed.), *Chemistry for the Future* (Proc. 29th IUPAC Congress, Cologne, Germany, 5–10 June 1983), Pergamon Press, Oxford, 1984, pp. 53–62.

108 R.L. Pruett, *Adv. Organometallic. Chem.*, **17**, 1–60 (1979). См. также G.P. Cooles, R. Davis, *Educ. in Chem.*, 48–50, March 1982.

109 C. Masters, *Adv. Organometallic. Chem.*, **17**, 61–103 (1979). R.B. Anderson, *The Fisher-Tropsch Synthesis*, Academic Press, London, 1984, 320 pp.

110 R.C. Everson, D.T. Thompson, *Platinum Metals Review*, **25**, 50–56 (1981).

111 M. Subrahmanyam, D.J. Kulkarni, A.V. Rama Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 607–608 (1992).

112 P.A. Bianconi, I.D. Williams, M.P. Engeler, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 311–313 (1986). R.N. Vrtis, C.P. Rao, S.G. Bott, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7564–7566 (1988).

113 Ссылка [106], с. 35–53. См. также W.M. Ayers (ed.), *Catalytic Activation of Carbon Dioxide*, ACS Symposium 363, Washington, DC (1988), 212 pp.

113a M. Poliakoff, S. Howdle, *Chem. in Brit.*, February 1995, pp. 118–121 (и приведенные ссылки).

114 A.K. Covington, *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 265–281 (1985).

115 N.V. Riggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 137–138 (1987).

116 J. Flanagan, D.P. Jones, W.P. Griffith, A.C. Skapski, A.P. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20–21 (1986).

117 J.L. Roberts, N.S. Calderwood, D.T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4667–4670 (1984).

118 C. Robl, V. Gnutzmann, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **549**, 187–194 (1987) (и приведенные ссылки).

119 R. Soulis, F. Dahan, J.-P. Laurent, P. Castan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 587–590 (1988).

120 M.E. Volpin, I.S. Kolomnikov, *Organometallic Reactions*, **5**, 313–386 (1975). Дополнительные ссылки по выделению аддуктов переходные металлов с CO_2 приведены в R.L. Harlow, J.B. Kinney, T. Herskovitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 813–814 (1980). G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Communn.*, 1145–1146 (1981).

121 A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988, 161 pp. См. также J.D. Miller in P.S. Braterman (ed.) *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2, Plenum Press, New York, pp. 1–52 (1989); J.L. Grant, K. Goswami, L.O. Spreer, J.W. Otvos, M. Calvin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2105–2109 (1987) (и приведенные ссылки).

122 R. Alvarez, E, Carmona, M.L. Poveda, R. Sánchez-Delgardo, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2731–2732 (1984). R. Alvarez, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, J.M. Marin, A. Monge, M.L. Poveda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1326–1327 (1984).

123 S.K. Mandal, J.A. Krause, M. Orchin, *Polyhedron*, **12**, 1423–1425 (1993).

124 A.R. Davis, F.W.P. Einstein, N.F. Curtis, J.W.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6258–6260 (1978).

125 M.R. Churchill, G. Davies, M.A. El-Sayed, M.F. El-Shazly, J.P. Hutchinson, M. Rupich, K.O. Watkins, *Inorg. Chem.*, **18**, 2296–2300 (1979).

126 T.C.W. Mak, P. Li, C. Zheng, K. Huang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1597–1598 (1986).

126a F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *Inorg. Chem.*, **20**, 609–614 (1981). A.J. Lindsay, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433–434 (1986).

127 M.T. Bech, G.B. Kauffman, *Polyhedron*, **5**, 775–781 (1985) (и приведенные ссылки). (В статье представлены также данные из истории открытия и применения COS, т.е. O=C=S.)

128 C.P. Galloway, T.B. Rauchfuss, X. Yang in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 14, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 25–34. См. также X. Yang, T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3465–3466 (1989); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 34–35 (1990).

129 G.D. Thorn, R.A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier 1962, 1962, 298 pp. J.A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 49–221 (1968) (188 refs); D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*, **11**, 233–271 (1970) (516 refs); R.E. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **12**, 295–369 (1971) (173 refs).

130 P.V. Broadhurst, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 140–141 (1982).

131 T.G. Southern, U. Oehmichen, J.Y. le Marouille, H. le Bozec, D. Grandjean, P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, **19**, 2976–2980 (1980). Другие ключевые работы в этой развивающейся области: G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guestini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1612–1617 (1979). P. Conway, S.M. Grant, A.R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1920–1924 (1979). P.J. Vergamini, P.G. Eller, *Inorg. Chim. Acta*, **34**, L291–L292 (1979). C. Bianchini, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, L375–L376 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Melli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 673–674 (1979). C. Bianchini, C. Mealli, A. Melli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **19**, 2968–2975 (1980). W.P. Fehlhammer, H. Stolzenberg, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L151–L152 (1980). C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Mindollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 753–754 (1983). D.H. Farrar, R.R. Gukathasan, S.A. Morris, *Inorg. Chem.*, **23**, 3258–3261 (1984).

132 D. Jentsch, P.G. Jones, C. Thöne, E. Schwarzmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1495–1496 (1989).

133 V.G. Puranic, S.S. Tavale, T.N.G. Row, *Polyhedron*, **6**, 1859–1861 (1987).

134 G. Ferguson, M.C. Jennings, A.L. Lough, S. Coughlan, T.R. Spalding, J.D. Kennedy, X.L.R. Fontaine, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 891–894 (1990).

135 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 359–365 (1977). P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Res.*, **23**, 183–220 (1977) (рассмотрены также комплексы CS_2). H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 627–628 (1979). H. Herberhold, P.H. Smith, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 631–632

(1979). W.W. Greaves, R.J. Angelici, B.J. Helland, R. Klima, R.A. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7618–7620 (1979). F. Farone, G. Tresoldi, G.A. Loprete, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 933–937 (1979); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1053–1056 (1979). P.V. Broadhurst, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 812–813 (1980); *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3198–3200 (1981).

136 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper, L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1206–1207 (1981). J.-P. Battioni, D. Mansuy, J.-C. Chottard, *Inorg. Chem.*, **19**, 791–792 (1980).

137 P.V. Broadhurst, *Polyhedron*, **4**, 1801–1846 (1985).

138 K.J. Klbunde, M.P. Kramer, A. Senning, E.K. Moltzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 263–264 (1984). L. Busetto, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, M. Monari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1791–1794 (1986); 1133–1133 (1987). S. Lotz, R.R. Pille, P.H. van Rooyen, *Inorg. Chem.*, **25**, 3053–3057 (1986). G. Gervasio, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, G. Bor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1707–1711 (1987). A.R. Manning, L. O'Dwyer, P.A. McArdle, D. Cunningham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 897–898 (1992).

139 A.M. Golub, H. Köhler, V.V. Skopenko (eds), *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, 1986, 479 pp., 4217 refs.

140 L.S. Cederbaum, F. Tarantelli, H.G. Weikert, M. Scheller, H. Köppel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 761–762 (1989).

141 Ссылка [2], Vol. 7 (1993). Цианиды (включая HCN, $M^{I}CN$, $M^{II}(CN)_2$, с. 753–782; цианамиды (включая CaNCN, H_2NCN, дициандиамид и меламин), с. 736–752; цианурoвая и изоцианурoвая кислоты, с. 834–851.

142 A.G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976, 302 pp.

143 L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, 1969, 199 pp.

144 Некоторые типичные примеры могут быть найдены по следующим ссылкам: M.A. Andrews, B. Knobler, H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7260–7264 (1979). M.I. Bruce, T.W. Hambley, B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 353–355 (1982). V. Chebolu, R.R. Whittle, A. Sen, *Inorg. Chem.*, **24**, 3082–3085 (1985). T.C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2017–2019 (1986). K.S. Ratliff, P.E. Fanwick, C.P. Kubiak, *Polyhedron*, **9**, 1487–1489 (1990).

145 J. Shorter, *Chem. Soc. Revs.*, **7**, 1–14 (1978).

146 F. Cataldo, *Polyhedron*, **11**, 79–83 (1992).

147 A.H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 231–402 (1975) (825 refs).

148 A.A. Newman (ed.), *Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives*, Academic Press, London, 1975, 351 pp.

149 G.E. Forster, I.G. Southerington, M.J. Begley, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 54–55 (1991).

150 J.A. Kargol, R.W. Crecely, J.L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L109–L110 (1977) (и приведенные ссылки).

151 S.J. Anderson, D.S. Brown, K.J. Finney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 152–154 (1979). (Рентгеноструктурным анализом показано, что соединения, которым по данным ИК и ЯМР спектроскопии приписывалась связь через атом O, на самом деле включает связи через атом N); см. также [154].

152 W. Kelm, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **568**, 106–116 (1989).

153 M. Kakoti, S. Chaudhury, A.K. Deb, S. Goswami, *Polyhedron*, **12**, 783–789 (1993).

154 F.A. Cotton, A. Davison, W.H. Isley, H.S. Trop, *Inorg. Chem.*, **18**, 2719–2723 (1979).

155 A.W. Parkins, R.C. Poller, *An Introduction to Organometallic Chemistry*, Macmillan, Basingstoke, 1986, 252 pp.

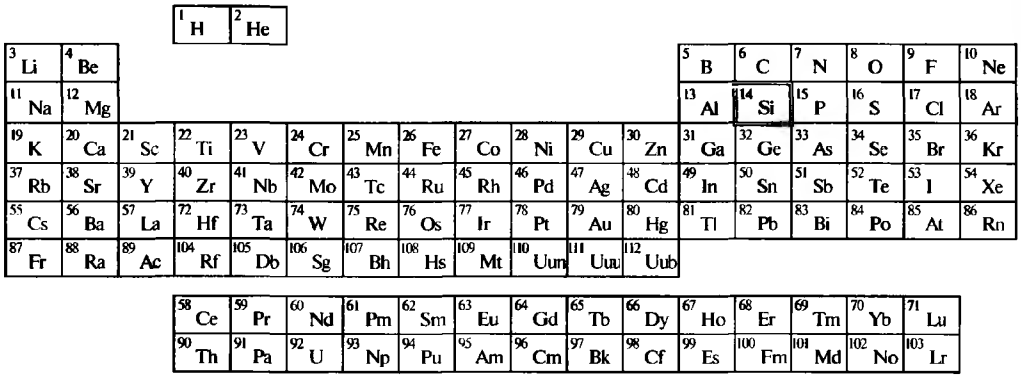
156 J.S. Thayer, *Organometallic Chemistry: An Overview*, VCH Publishers (UK), 1988, 250 pp.

157 R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, New York, 1988, 440 pp.

158 Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers (NY), 1989, 479 pp.

159 T.J. Marks (ed.), *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*, ACS Symposium Series No. 428, Washington DC, 1990, 320 pp.

160 E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*: A review of the literature 1982–1994 in 14 volumes, Pergamon, Oxford, 1995, approx 8750 pp.



9 Кремний

9.1. Введение

Кремний обладает чрезвычайно разнообразными химическими свойствами и находит широкое применение в современном промышленном производстве [1]. Он является важнейшим компонентом глины, бетона, керамики, входит в состав таких более сложных систем, как растворимые силикаты, стекло, глазурь, в современных технологиях кремний применяется в виде силиконовых полимеров и в виде твердого простого вещества в электронных приборах. Технология получения сверхчистого кремния представляет собой, возможно, лучший пример тесной связи химии и физики твердого тела. Усовершенствование технологии очистки кремния привело к созданию таких устройств, как транзисторы, печатные схемы, и к развитию микроэлектроники в целом.

В периодической системе кремний находится в 14-й группе, но он заметно отличается как от углерода, так и от более тяжелых металлов, входящих в эту группу (с. 350). По-видимому, прежде всего следует ответить на вопросы, почему кремний не демонстрирует такого разнообразия ковалентных связей, как углерод, и не образует столь многочисленных соединений и, с другой стороны, почему интересная и сложная химия силикатов не имеет ничего общего с химией кислородных соединений углерода[1)].

Кремнезем (диоксид кремния, SiO_2) и силикаты играли важную роль в развитии человечества с доисторических времен. Название «силикат» происходит от латинского *silex* (родительный падеж *silicis*) — кремень и напоминает о простейших орудиях труда эпохи палеолита (~500 тыс. лет тому назад) и более совершенных кремневых ножах и наконечниках стрел эпохи неолита, которая началась ~20 тыс. лет назад. Английское название элемента *silicon* было предложено Томасом Томсоном в 1831 г., причем окончание *on* должно было подчеркнуть аналогию с бором (*boron*) и углеродом (*carbon*).

Из-за высокого сродства к кислороду кремний как простое вещество был выделен лишь в 1823 г., когда Й. Берцелиусу удалось восстановить K_2SiF_6 расплавленным калием. В том же году он впервые синтезировал $SiCl_4$, в то время как SiF_4 был получен еще в 1771 г. К. Шееле, который растворил SiO_2 во фтороводородной (плавиковой) кислоте. Летучие гидриды кремния были открыты Ф. Вёлером: в 1857 г. он синтезировал $SiHCl_3$, а в 1858 г. — SiH_4. Однако основные успехи химии силанов связаны с работами А. Штока в первой трети XX в. Аналогично первое кремнийорганическое соединение $SiEt_4$ было синтезировано Ш. Фриделем и Дж. Крафтсом в 1863 г., однако широкие исследования в этой области были проведены Ф. Киппингом лишь в первые десятилетия прошлого века [2]. Уникальные свойства и промышленный потенциал силоксанов не были осознаны в то время; бурное развитие химии силиконовых полимеров и создание новых каучуков, смол и пластмасс произошло лишь за последние 50 лет (с. 343).

Химия кремния и его соединений в твердом состоянии прошла похожие этапы. Странные соста-

[1)] В данной главе раскрываются важные различия в химии углерода и кремния, в связи с этим вспоминаются слова Гранта Урри: «Попытки химиков, занимающихся полисиланами, применить достижения органической химии в своей области напоминают попытки доить лошадь или скакать верхом на корове. Существуют убедительные аргументы в пользу того, что наиболее интересные и полезные химические свойства кремния связаны с его отличием от углерода, а не с их сходством». (См. [35]).

вы, которые давали для силикатов методы аналитической химии, стали понятны лишь после работы В. Брэгга в 1920-х гг., впервые использовавшего явление дифракции рентгеновских лучей для изучения кристаллической структуры [3], а также благодаря развитию Л. Полингом принципов кристаллохимии [4] и В. Гольдшмидтом — основ геохимии [5]. Значительно позже была изучена сложная кристаллохимия силицидов, а химия легированных полупроводников достигла такого уровня, о котором нельзя было и мечтать еще в 1960-х гг.

9.2. Кремний

9.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Кремний (27,2 мас.%) — самый распространенный элемент земной коры после кислорода (45,5 мас.%). Вместе на эти два элемента приходится 4 атома из каждых пяти, находящихся вблизи земной поверхности. Это означает, что в процессе образования Солнечной системы происходило фракционирование элементов, поскольку во Вселенной в целом кремний по распространенности занимает лишь 7-е место после H, He, C, N, O и Ne (с. 12). Дальнейшее фракционирование должно было происходить внутри самой Земли: ядро, которое составляет 31,5% массы планеты, как полагают, имеет приблизительный состав $Fe_{25}Ni_2Co_{0,1}S_3$; мантия, вероятно, состоит из плотных оксидов и силикатов типа оливина $(MgFe)_2SiO_4$, в то время как земная кора (0,4% массы) аккумулирует более легкие минералы кремния, которые «всплывают» на поверхность. Кристаллизация горных пород вулканического происхождения из магмы (расплавленные породы, например лава) зависит от нескольких факторов, а именно: суммарного состава, энергии кристаллической решетки, температур плавления и сложности структур индивидуальных минералов, скорости охлаждения и т.д. Н. Боуэн обобщил перечисленные выше условия в виде ряда реакций, который дает приблизительную последовательность появления кристаллических минералов по мере охлаждения магмы: оливин $[M^{II}_2SiO_4]$, пироксен $[M^{II}Si_2O_6]$, амфибол $[M^{II}_7\{(Al,Si)_4O_{11}\}(OH)_2]$, слюда биотит $[(K,H)_2(Mg,Fe)_2(Al,Fe)_2(SiO_4)_3]$, полевой шпат ортоклаз $[KAlSi_3O_8]$, слюда мусковит $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$, кварц $[SiO_2]$, цеолиты и минералы гидротермальных месторождений. Структура этих минералов обсуждается ниже (с. 326), но уже ясно, что ряд реакций приводит ко все более сложной силикатной структурной единице и что для второй части последовательности характерно появление в структурах групп OH (и ионов F). Возможно также разнообразное изоморфное замещение металлов. Последовательные выветривание, перенос и осаждение приводят к возникновению осадочных пород, таких как глины, сланцы и песчаники. Метаморфизм при высоких температуре и давлении может влиять на дальнейшие изменения, при этом важнейшую роль играет наличие или отсутствие воды [6, 7].

Кремний никогда не встречается в свободном состоянии в виде простого вещества, он всегда связан с кислородом и, за несколькими исключениями, всегда имеет координационное число 4. Структурные единицы $\{SiO_4\}$ могут существовать в виде отдельных частиц или соединяться, образуя цепи, ленты, кольца, слои или трехмерные каркасы (с. 326–338).

9.2.2. Выделение, промышленное производство и технологическое применение

В настоящее время кремний (96–99%-ной чистоты) получают восстановлением кварцита или песка коксом высокой чистоты в электропечах, причем SiO_2 берется в избытке, чтобы избежать образования SiC (с. 316):

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

$$2SiC + SiO_2 = 3Si + 2CO$$

Реакцию нередко проводят в присутствии железного лома (с низким содержанием фосфора и серы) для получения ферросилиция, который находит применение в металлургии для раскисления стали, для производства устойчивого к коррозии высококремнистого чугуна и кремнистой стали для электротехнических изделий. В 1980 г. объем мирового производства кремния составил свыше 5 Мт. Потребление кремния высокой чистоты (полупроводникового) выросло с менее чем 10 т в 1955 г. до 2800 т в 1980 г.

Технический кремний для химической промышленности обычно очищают до ~98,5% выщелачиванием исходного порошкообразного кремния чистоты 96–97%. Кремний высокой чистоты для полупроводников получают или из $SiCl_4$, образующегося при хлорировании исходного технического Si, или из $SiHCl_3$ (побочного продукта

силиконовой промышленности, с. 318). Эти летучие соединения очищают фракционной перегонкой и восстанавливают высокочистым металлическим цинком или магнием. Образующийся пористый кремний расплавляют и выращивают из него цилиндрические монокристаллы, которые очищают зонной плавкой. Альтернативный путь состоит в термическом разложении смеси SiI_4/H_2 на горячей вольфрамовой нити (ср. с бором, с. 140) или эпитаксиальном выращивании слоя монокристаллов при термическом разложении SiH_4. Был также предложен одностадийный метод получения кремния высокой чистоты для солнечных батарей, причем конечный продукт стоит в 10 раз меньше. В этом процессе Na_2SiF_6 (побочный продукт при производстве фосфорных удобрений) восстанавливают металлическим натрием. Реакция сильно экзотермическая, поэтому для ее проведения не требуется топливо.

Сверхчистый кремний — один из самых чистых материалов, получаемых в промышленном масштабе: производство транзисторов (с. 313) требует кристаллов с содержанием примесей менее 1 атома на 10^{10}; в особых случаях может быть достигнут уровень менее 1 атома на 10^{12}.

9.2.3. Атомные и физические свойства

Кремний состоит из изотопов ^{28}Si (92,23%), ^{29}Si (4,67%) и ^{30}Si (3,10%). Других стабильных изотопов нет. Ядро ^{29}Si (как и протон) имеет ядерный спин $I = {}^1/_2$ и все шире используется в спектроскопии ЯМР [8]. ^{31}Si, образующийся при действии нейтронов на ^{30}Si, имеет период полураспада $t_{1/2} = 2{,}62$ ч. Его можно определить по характеристическому β-излучению ($E_{max} = 1{,}48$ МэВ), и он очень удобен для количественного определения кремния методом нейтронно-активационного анализа. Радионуклид ^{32}Si имеет самый большой период полураспада (~172 года) и является мягким (низкоэнергетическим) β-излучателем ($E_{max} = 0{,}2$ МэВ).

Свободный атом Si в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[Ne]3s^23p^2$. Сравнение энергий ионизации и других свойств элементов 14-й группы приведено на с. 351. Кремний кристаллизуется в структуре алмаза (с. 260) с $a_0 = 0{,}54310204$ нм при 25 °C, что соответствует расстоянию Si–Si 0,23517 нм и ковалентному атомному радиусу 0,11759 нм. Плотность и параметр решетки чистого монокристаллического кремния в настоящее время известны настолько точно, что рассчитанное по ним значение постоянной Авогадро ($N_A = 6{,}0221363 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) практически совпадает с общепринятой величиной ($N_A = 6{,}0221367 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$) [9]. При нормальном давлении кремний не образует разные аллотропные формы, однако при высоких давлениях 4-координационная алмазоподобная структура Si–I превращается в другие модификации, среди них Si–II с искаженной структурой алмаза, Si–V с примитивной гексагональной структурой и Si–VII с гексагональной плотнейшей упаковкой. При этих переходах последовательно увеличивается координационное число [10]:

$$4(\text{Si–I}) \xrightarrow{8{,}8\ \text{ГПа}} 6(\text{Si–II}) \xrightarrow{16\ \text{ГПа}} 8(\text{Si–V}) \xrightarrow{\sim 40\ \text{ГПа}} 12(\text{Si–VII})$$

[1 ГПа = 10 кбар ≈ 9869 атм]

Физические свойства кремния представлены в табл. 9.1 (см. также с. 352). Кремний значительно более летуч по сравнению с углеродом и имеет более низкую энергию испарения, что указывает на меньшую энергию связи Si–Si. Кремний в виде простого вещества — полупроводник с заметным серо-голубым металлическим блеском; удельное сопротивление падает с ростом температуры, как и должно быть у полупроводников. Удельное сопротивление существенно зависит от чистоты образца и составляет ~40 Ом · см при 25 °C для кремния высокой чистоты.

Таблица 9.1. Некоторые физические свойства кремния

Т. пл., °C	1420
Т. кип., °C	~3280
Плотность (20 °C), г · см$^{-3}$	2,53259
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	50,6 ± 1,7
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	383 ± 10
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	454 ± 12
a_0, нм	0,54310204
r (ковалентный), нм	117,59
r («ионный»), нм	26[a]
Электроотрицательность по Полингу	1,8

[a] Это «эффективный ионный радиус» 4-координированного Si^{IV} в силикатах, полученный вычитанием $r(O^{-II}) = 0{,}140$ нм из экспериментально найденного расстояния Si–O. Для 6-координированного Si^{IV} эта величина составляет 0,040 нм [Shannon R.D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976)].

Важнейшее значение кремния в современных технологиях исторически обусловлено случайным открытием в 1947 г. полупроводниковых свойств германия в лаборатории компании Bell Telephone (Нью-Джерси), а также блестящими теоретическими

и практическими работами Дж. Бардина, У. Браттейна и У. Шокли, за которые они в 1956 г. были удостоены Нобелевской премии. Краткое изложение физических и химических концепций, объясняющих полупроводниковые свойства кремния, дано в дополнении 9.1.

9.2.4. Химические свойства

При обычной температуре кристаллический кремний весьма инертен. Кислород, вода и пар почти не действуют на него, возможно, из-за образования тонкого слоя SiO_2 (толщиной в несколько атомов, ср. с Al, с. 216), защищающего поверхность кремния. Окисление на воздухе не заметно до 900 °C; между 950 и 1160 °C скорость образования стеклообразного SiO_2 быстро растет, а при 1400 °C азот воздуха также начинает взаимодействовать с Si, давая SiN и Si_3N_4. Пары серы реагируют с кремнием при 600 °C, а пары фосфора — при 1000° C. Кремний также устойчив к действию водных растворов кислот, однако в смеси концентрированной HNO_3 с HF он окисляется и фторируется. Кремний легко растворяется в горячих водных растворах щелочей, при этом протекает реакция $Si + 4OH^- = SiO_4^{4-} + 2H_2$. Тонкая пленка SiO_2 не препятствует взаимодействию с галогенами: F_2 бурно реагирует при комнатной температуре, Cl_2 — при

Дополнение 9.1. Физика и химия полупроводников

В сверхчистом (полупроводниковом) кремнии между высшими занятыми энергетическими уровнями (валентная зона) и низшими свободными (зона проводимости) существует запрещенная зона. Как схематично показано на рис. Д9.1,*а*, валентная зона полностью занята, зона проводимости свободна, уровень Ферми E_F (энергетический уровень, вероятность заполнения которого равна $^1/_2$) располагается приблизительно посередине между ними, и вещество при комнатной температуре является изолятором. Если кремний легирован элементом 15-й группы (P, As или Sb), каждый атом легирующей добавки вносит «избыточный» электрон; эти электроны могут быть переведены в зону проводимости посредством термического возбуждения или за счет поглощения фотонов (рис. Д9.1,*б*): вещество является полупроводником n-типа с энергией активации ΔE_n (n обозначает носители отрицательного заряда, т.е. электроны). Напротив, легирование элементами 13-й группы (B, Al или Ga) приводит к появлению акцепторных уровней, которые могут служить ловушками для возбужденных электронов из заполненной валентной зоны (рис. Д9.1,*в*): вещество является полупроводником p-типа, носителями заряда служат положительные дырки в валентной зоне.

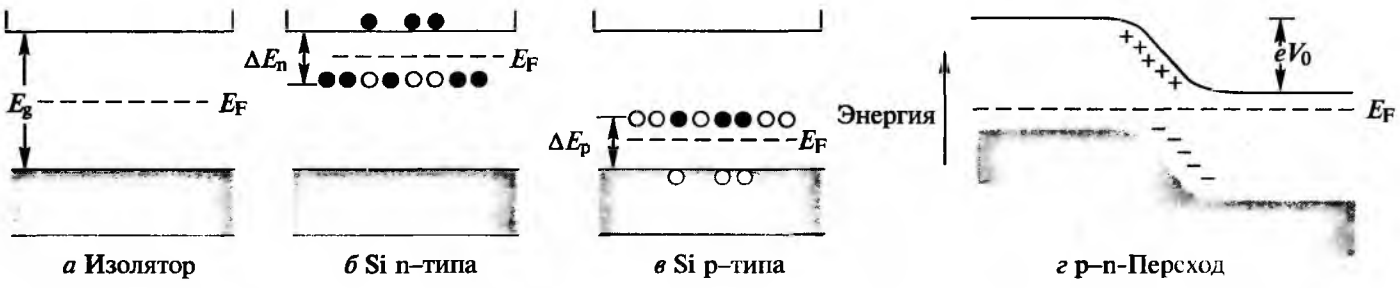
Если полупроводник n-типа на основе Si соединить с полупроводником p-типа, то образующийся p–n-переход имеет общий уровень Ферми (рис. Д9.1,*г*): электроны начинают переходить от n- к p-образцу, а дырки в обратную сторону, и таким образом из-за пространственного разделения зарядов возникает разность потенциалов V_0. Следовательно, p–n-переход может действовать как диод для выпрямления переменного тока, так как ток в одном направлении проходит легче, чем в другом. На практике большие p–n-переходы могут достигать 10 мм^2, в то время как в интегральных схемах их площадь не превышает 10^{-4} мм^2 (т.е. квадрат со стороной 10 мкм).

Транзистор, или n–p–n-переход состоит из двух частей n-полупроводника на основе Si, разделенных тонким слоем слабого p-полупроводника (рис. Д9.1,*д*). Если эмиттер смещен на небольшой потенциал в прямом направлении, а коллектор на больший потенциал в обратном направлении, это устройство работает как триод-усилитель. Соответствующая диаграмма энергетических уровней схематично показана на рис. Д9.1, *е*.

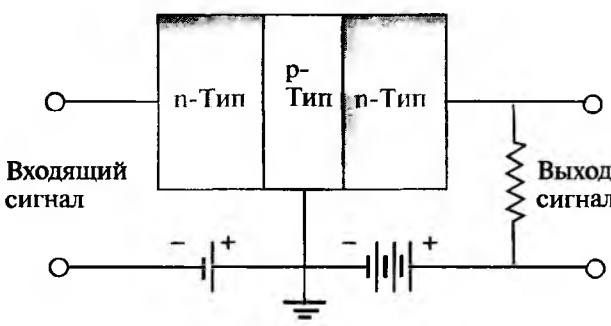
Промышленное производство мельчайших, устойчивых в работе транзисторов на основе монокристаллов — это триумф методов твердотельного химического синтеза. Последовательность стадий этого процесса показана на рис. Д9.2.

1) Маленькую пластинку монокристаллического кремния n-типа окисляют путем нагревания в O_2 или парах H_2O, при этом на поверхности образуется тонкий слой SiO_2 (рис. Д9.2,*а*).
2) Этот оксидный слой покрывают фоточувствительной пленкой, называемой фоторезистом (рис. Д9.2,*б*).
3) На фоторезист помещают маску и подвергают его облучению ультрафиолетом, при этом облучению подвергается только открытая часть фоторезиста; облученный фоторезист затем удаляют действием кислоты, в результате остается требуемая часть прочного оксидного покрытия (рис. Д9.2,*в*).
4) Незащищенные участки Si подвергают травлению плавиковой кислотой (HF), оставшийся фоторезист также удаляется (рис. Д9.2,*г*).
5) Поверхность обрабатывают парáми элемента 13-й группы, примесные атомы диффундируют в незащищенные участки и образуют слой Si p-типа (рис. Д9.2,*д*).
6) Стадии 1–5 повторяют с другой маской, и новые участки обрабатывают парáми элемента 15-й группы, при этом образуется слой Si n-типа.
7) Наконец, поверхность подвергается повторному окислению с новой маской и затем повторному травлению, на образующиеся открытые участки осаждают металл, чтобы соединить n- и p-участки в интегральную схему.

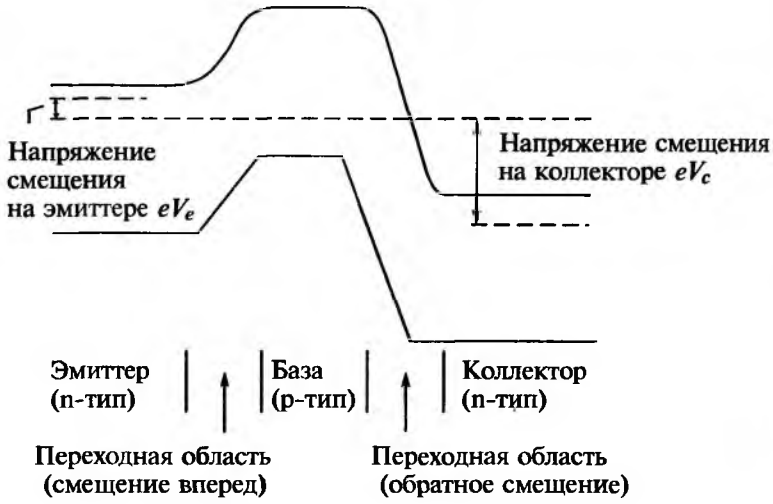
Этим методом можно производить невероятно маленькие p–n-диоды и n–p–n-транзисторы. Например, в запоминающих устройствах компьютеров микрочип может хранить свыше 10^5 бит информации. Подробнее эти вопросы обсуждаются в учебниках по физике твердого тела или электронике.



а Изолятор *б* Si n–типа *в* Si p–типа *г* p–n–Переход

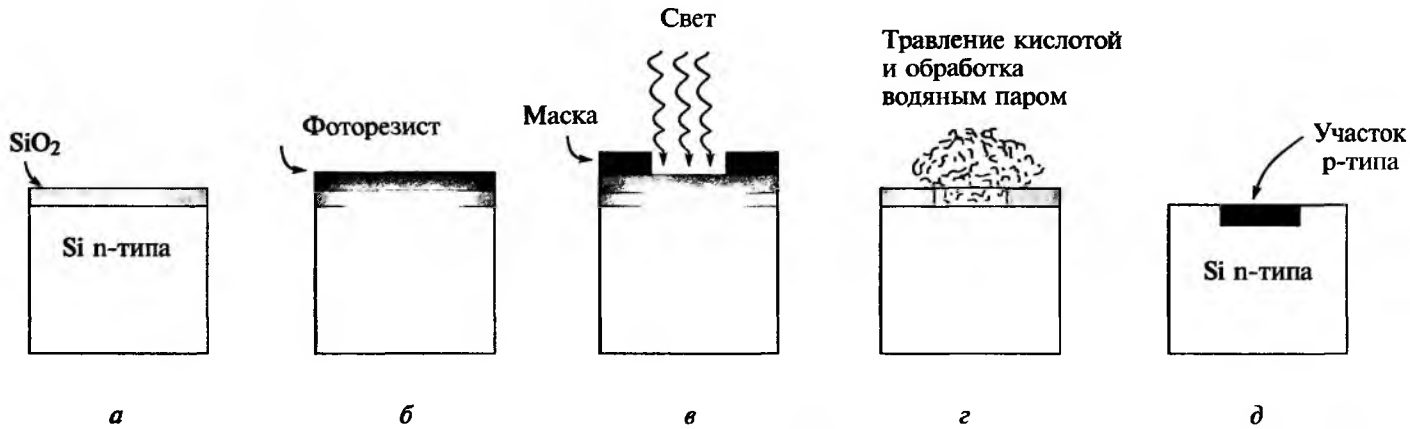


д n–p–n-Транзистор: на левом n–p-переходе прямое напряжение смещения, на правом p–n-преходе — обратное



е Диаграмма энергетических уровней

Рис. Д9.1



а *б* *в* *г* *д*

Рис. Д9.2. Стадии создания транзистора на основе монокристалла

~300 °C, Br_2 и I_2 — при ~500 °C. При повышенной температуре кремний взаимодействует и с алкилгалогенидами. Эта реакция в присутствии Cu как катализатора представляет собой наиболее предпочтительный «прямой» путь получения хлорпроизводных кремнийорганических соединений для производства силиконов (с. 341).

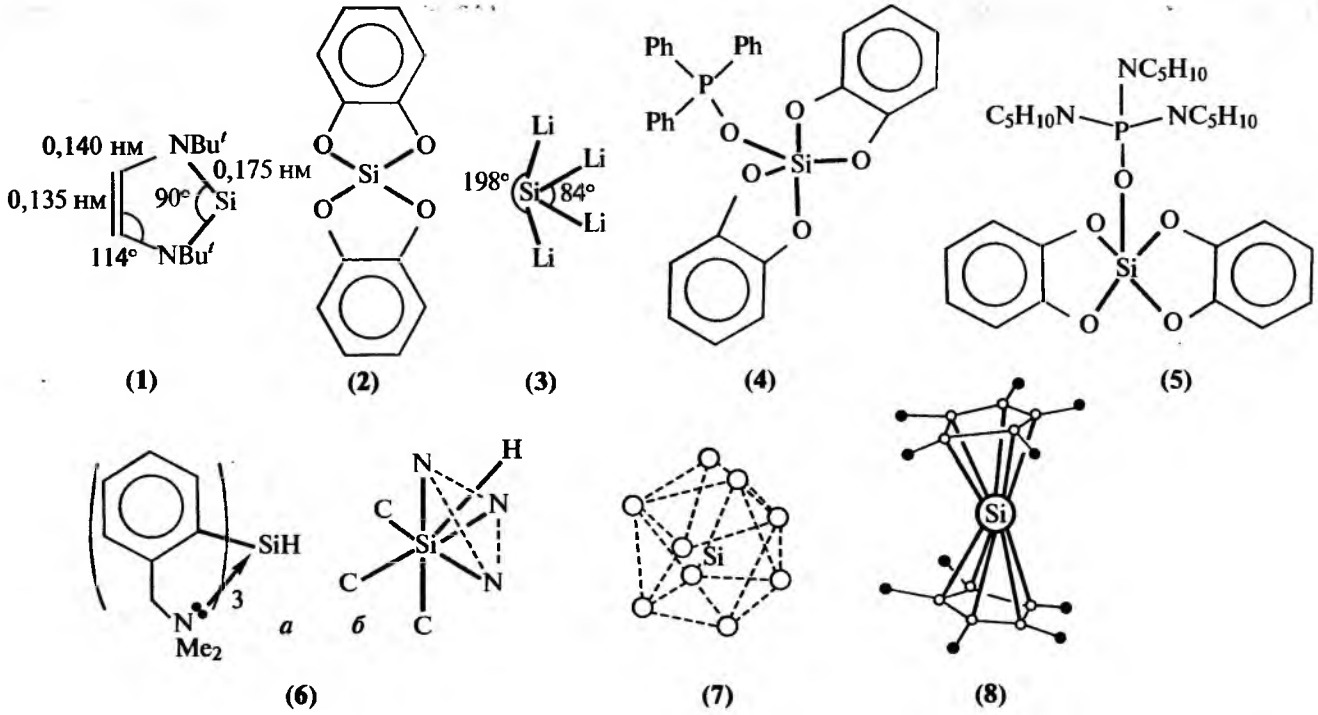
В отличие от весьма инертного твердого кремния его расплав чрезвычайно реакционноспособен: он образует сплавы или силициды с большинством металлов (см. ниже) и быстро восстанавливает большинство оксидов металлов благодаря очень большой энтальпии образования SiO_2 (~900 кДж · моль$^{-1}$). Такое поведение создает определенные трудности при работе с расплавленным кремнием, необходимо использовать тигли из тугоплавких материалов типа ZrO_2 или боридов переходных металлов 4–6-й групп (с. 145).

Закономерности в химических свойствах элементов 14-й группы и их соединений обсуждаются на с. 352. Кремний не образует бинарные соединения с более тяжелыми членами группы (Ge, Sn, Pb), в то же время его соединение с углеродом SiC представляет огромный теоретический и практический интерес и производится в огромных количествах (см. дополнение 9.2).

В подавляющем большинстве соединений кремний имеет тетраэдрическую координацию, однако иногда встречается координационное число 6, а также и другие более редкие варианты (табл. 9.2). Неустойчивый двухкоординированный кремний был известен давно, однако в 1994 г. был выделен устойчивый бесцветный кристаллический силилен [:SiNBu^{t}CH=CHNBu^t] (структура **1**, с. 317) [14]. Он перегоняется без разложения при 85 °C и 0,1 торр и может находиться в запаянной ампуле при температуре 150 °C в течение нескольких месяцев без видимых изменений. Недавний пример пирамидального 3-координированного Si — анион Si_4^{4-} (изоэлектронный с тетраэдрической молекулой P_4, с. 449), который, как было показано, присутствует в давно известном красном силициде CsSi [17]. Много споров вызывает плоская координационная геометрия Si (КЧ 4) в ортосиликатных сложных эфирах пирокатехола (**2**), вопрос до сих пор так и не решен [18]. В то же время «односторонняя» геометрия с точечной группой C_{2v} для $SiLi_4$ (**3**) кажется вероятной [19]. Пятикоординированный Si имеет окружение в виде тригональной бипирамиды или квадратной пирамиды, например структуры (**4**), (**5**) и т.п. [20, 21]. Известно немало примеров октаэдрической координации Si (КЧ 6). Был найден единственный пример 7-координированного Si (**6**) [22]. Встречаются отдельные примеры и более высоких КЧ. Так, в Mg_2Si (структура антифлюорита) кремний имеет кубическую координацию (КЧ 8): атомы Si занимают позиции Ca, а атомы Mg — позиции F в структуре флюорита (с. 120). В анионе $[SiCo_9(CO)_{21}]^{2-}$, имеющем структуру одношапочной квадратной антипризмы, КЧ атома Si равно 9 (**7**), причем расстояния $Si–Co_{осн}$ равны 0,231 нм, $Si–Co_{верх}$ — 0,228 нм, а $Si–Co_{шап}$ — 0,2527 нм. У каждого атома Co в основании по два концевых лиганда CO, у остальных пяти атомов Co — по одному, кроме того в структуру входят восемь мостиковых групп CO [23]. Координационное число 10 для кремния найдено в силицидах некоторых переходных металлов [24] и в декаметилсиликоцене (**8**). В кристаллической структуре последнего соединения присутствуют молекулы двух типов: у трети молекул циклы параллельны и находятся в заслоненной конформации, как в $[Fe(C_5Me_5)_2]$, с

Таблица 9.2. Координационная геометрия кремния

Координационное число и геометрия	Примеры
2 (изогнутая)	SiF_2 (г), $SiMe_2$ (матрица, 77 K), [:SiNBu^{t}CH=CHNBu^t] (**1**) [14]
3 (плоская)	Силабензол SiC_5H_6 [15]; силатолуол C_5H_5SiMe [16]
3 (пирамидальная)	Si_4^{4-}, (?) SiH_3^- в $KSiH_3$ (структура NaCl)
4 (тетраэдрическая)	SiH_4, SiX_4, SiX_nY_{4-n}, SiO_2, силикаты и т.д.
4 (плоская)	см. текст, (**2**) [18]
4 («качели», C_{2v})	$SiLi_4$ (**3**) [19]
5 (тригонально-бипирамидальная)	SiX_5^-, *цикло*-$[Me_2NSiH_3]_5$, $[Si(O_2C_6H_4)_2(OPPh_3)]$ (**4**) [20]
5 (квадратно-пирамидальная)	$[Si(O_2C_6H_4)_2\{OP(NC_5H_{10})\}]$ (**5**), [20] $[SiF(O_2C_6H_4)_2]^-$ [21]
6 (октаэдрическая)	SiF_6^{2-}, $[Si(acac)_3]^+$, $[L_2SiX_4]$, SiO_2 (стишовит), SiP_2O
7 (одношапочная тригонально-призматическая)	$[\{2\text{-}(Me_2NCH_2)C_6H_4\}_3SiH]$ (**6**) [22]
8 (кубическая)	Mg_2Si (антифлюорит)
9 (одношапочная квадратно-антипризматическая)	$[\mu_8\text{-}SiCo_9(CO)_{21}]^{2-}$ (**7**) [23]
10 (разная)	$TiSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$ [24]; $[Si(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2]$ (**8**) [25]



расстоянием Si–C 0,242 нм, а у остальных молекул циклы непараллельны, что указывает на стереохимически активную неподеленную электронную пару на атоме Si [25]. В газовой фазе существует скошенная структура (точечная группа C_s), причем угол между циклами составляет 22°.

9.3. Соединения

9.3.1. Силициды [26, 27]

Как и в случае боридов (с. 145) и карбидов (с. 280), формулы силицидов металлов нельзя объяснить на основе простых представлений о валентности, при этом встречается и металлический, и ионный, и ковалентный тип связи. Известны силициды следующих видов: M_6Si, M_5Si, M_4Si, $M_{15}Si_4$, M_3Si, M_5Si_2, M_2Si, M_5Si_3, M_3Si_2, MSi, M_2Si_3, MSi_2, MSi_3 и MSi_6. Кремний, как и бор, более электроположителен, чем углерод, поэтому структурно силициды ближе к боридам, чем к карбидам (ср. с диагональным сходством, обсуждаемым на с. 35). Однако ковалентный радиус Si (0,118 нм) значительно больше, чем радиус B (0,088 нм), поэтому силицидов, изоструктурных боридам, весьма мало. Известны силициды практически всех элементов групп с 1-й по 10-ю, за исключением Be, причем наибольшее разнообразие стехиометрии демонстрируют переходные металлы 4–10-й групп и уран. Металлы 11–15-й групп, за исключением меди, не образуют силициды; большинство из них дают простые эвтектические смеси, а самые тяжелые (Hg, Tl, Pb и Bi) вообще не смешиваются с расплавленным кремнием.

Некоторые силициды с высоким содержанием металла включают изолированные атомы Si и в целом обладают металлоподобной или более полярной структурой. С увеличением содержания кремния наблюдается возрастающая склонность к катенации в изолированные частицы Si_2 или Si_4, цепи, слои или трехмерные сетки из атомов Si. Некоторые примеры приведены в табл. 9.3, более подробную структурную информацию можно найти в специальной литературе [24, 26, 27].

Как правило, силициды получают прямым взаимодействием элементов в расплаве, однако иногда применяют одновременное восстановление SiO_2 и оксида металла углеродом или алюминием. Теплота образования силицидов близка к соответствующим величинам для боридов и карбидов, а температуры плавления существенно ниже, например: TiC 3140°, TiB_2 2980°, $TiSi_2$ 1540°; TaC 3800°, TaB_2 3100°, $TaSi_2$ 1560 °C. Лишь немногие силициды плавятся в интервале 2000–2500 °C, а выше этой температуры остается твердым только SiC (разлагается при ~2700 °C).

Силициды металлов 1-й и 2-й групп в целом намного более реакционноспособны, чем силициды переходных металлов (ср. с боридами и карбидами). К типичным продуктам их реакций относятся водород и силаны, например:

Дополнение 9.2. Карбид кремния SiC [11, 12]

Карбид кремния был случайно получен Э. Ачесоном в 1891 г. и из-за своих абразивных свойств получил название «карборунд» («carborundum» от carb(on) и (co)rundum Al_2O_3). Его твердость по шкале Мооса равна 9.5, т.е. находится посередине между алмазом (10) и Al_2O_3 (9). В течение нескольких месяцев Ачесон организовал компанию Carborundum Co. для его производства. В настоящее время ежегодное мировое производство карборунда приближается к 1 млн т.

Несмотря на простую формулу, SiC существует в виде по крайней мере 200 кристаллических модификаций, в основе которых лежат структуры гексагонального α-SiC (тип вюрцита ZnS, т. 2, с. 531) или кубического β-SiC (тип алмаза или цинковой обманки (сфалерита), т. 2, с. 531). Многообразие форм возникает из-за различной упаковки слоев *a* и *b* в кристаллах [13]. α-Форма термодинамически более устойчива. В промышленности ее получают в виде черных, темно-зеленых или пурпурных переливающихся кристаллов восстановлением высококачественного кварцевого песка коксом или антрацитом (с небольшим избытком) в электрических печах при температуре 2000–2500 °C:

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO; \quad Si + C \longrightarrow SiC$$

Темный цвет обусловлен примесями, например железом, а радужность возникает благодаря очень тонкому слою SiO_2, образующемуся при поверхностном окислении. Более чистые образцы бледно-желтые или бесцветные. Еще более высокая температура (и вакуум) необходима для получения β-формы. Другие способы синтеза очень чистого β-SiC состоят во взаимодействии кремния высокой чистоты с графитом при 1500 °C или в пиролизе газообразных Me_2SiCl_2, $MeSiCl_3$ или смеси $SiCl_4/CH_4$. Волокна из SiC производят пиролизом кремнийорганических полимеров, например $-CH_2SiHMe-$ или $-CH_2SiMe_2-$. Параметры кристаллических решеток следующие: для α-SiC $a = 0{,}30739$ нм, $c = 1{,}0061$ нм, $c/a = 3{,}273$; для кубического β-SiC $a_0 = 0{,}43502$ нм (для сравнения: алмаз — 0,35668 нм, Si — 0,54310 нм, среднее значение 0,44989 нм).

Карбид кремния — термически наиболее устойчивое бинарное соединение кремния; разложение и потеря Si становятся заметными лишь при ~2700 °C. Он устойчив к действию большинства водных растворов кислот, включая и HF, исключение составляет только H_3PO_4; окисление на воздухе протекает лишь выше 1000 °C благодаря защитному слою SiO_2. Последний может быть удален действием расплавленных гидроксидов или карбонатов, тогда окисление идет намного быстрее:

$$SiC + 2NaOH + 2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O + CO_2$$

Газообразный хлор активно взаимодействует с SiC, образуя $SiCl_4 + C$ при 100 °C и $SiCl_4 + CCl_4$ при 1000 °C.

Практический интерес к карборунду первоначально был связан с его великолепными абразивными свойствами. Последние обусловлены не только высокой твердостью вещества, но и его способностью образовывать при разрушении очень острые режущие кромки. Как огнеупорный материал α-SiC характеризуется высокими прочностью и химической устойчивостью и очень низким коэффициентом термического расширения ($\sim 6 \cdot 10^{-6}$), не меняющим резко свое значение в результате фазовых переходов. Чистый α-SiC является собственным полупроводником с достаточно широкой запрещенной зоной ($1{,}90 \pm 0{,}10$ эВ), что делает его плохим проводником ($\sim 10^{-13}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$). Однако наличие контролируемого количества примесей делает его ценным примесным полупроводником (10^{-2}–3 Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$) с положительным температурным коэффициентом. Это свойство в сочетании с высокой механической и химической устойчивостью объясняет его широкое использование в электронагревательных элементах. В последние годы чистый β-SiC привлек внимание как высокотемпературный полупроводник, его используют в транзисторах, выпрямителях, электролюминесцентных диодах и т.д. (см. с. 313). В действительности лишь ~2% ежегодно производимого карбида кремния находит применение благодаря своим электрическим и огнеупорным свойствам. Примерно 43% все еще используется как абразив. Остальные 55% потребляет металлургия, прежде всего в качестве раскислителя при литье чугуна и стали: SiC взаимодействует со свободным кислородом и с оксидами металлов, образуя CO и силикатный шлак.

$$Na_2Si + 3H_2O \xrightarrow[\text{и полностью}]{\text{быстро}} Na_2SiO_3 + 3H_2$$

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2MgSO_4 + SiH_4$$

Продукты реакций определяются также стехиометрией (т.е. структурным типом). Например, неполярный, непроводящий Ca_2Si (структурный тип анти-$PbCl_2$ с изолированными атомами Si) взаимодействует с водой с образованием $Ca(OH)_2$, SiO_2 (гидратированного) и H_2, тогда как CaSi (с зигзагообразными цепями из атомов Si) дает силаны и полимерный SiH_2. В отличие от этих двух веществ $CaSi_2$, содержащий гофрированные слои из атомов Si, не реагирует с водой, а с разбавленной HCl дает твердое полимерное вещество желтого цвета с суммарным составом Si_2H_2O. Силициды переходных металлов обычно инертны к водным реагентам (за исключением HF), но взаимодействуют с более агрессивными веществами (например, с расплавленным KOH или F_2, Cl_2) при температуре красного каления.

9.3.2. Гидриды кремния (силаны)

Огромные достижения синтетической органической химии в период с 1830-х гг. поддерживали предположения, что подобная обширная химия может базироваться на кремнии вместо углерода. Первые силаны были получены в 1857 г. Ф. Вёлером и

Таблица 9.3. Структурные единицы в силицидах металлов

Структурная единица	Примеры	
Изолированные атомы Si	Cu_5Si (структура β-Mn)	Структуры металлов (хорошие проводники)
	M_3Si (структура β-W), M = V, Cr, Mo	
	Fe_3Si (сверхструктура Fe_3Al)	
	Mn_3Si (разупорядоченная ОЦК)	
	M_2Si (анти-CaF_2); M = Mg, Ge, Sn, Pb	Структуры неметаллов (изоляторы)
	M_2Si (анти-$PbCl_2$); M = Ca, Ru, Ce, Rh, Ir, Ni	
Пары Si_2	U_3Si_2 (Si–Si 0,230 нм), то же для Hf и Th	
Тетраэдры Si_4	KSi (Si–Si 0,243 нм), т.е. $[M^+]_4[Si_4]^{4-}$, ср. с изоэлектронным P_4 (M = Li, K, Rb, Cs; то же для M_4Ge_4)	
Цепи из атомов Si	USi (структура FeB) (Si–Si 0,236 нм); то же для Ti, Zr, Hf, Th, Ce, Pu CaSi (структура CrB) (Si–Si 0,247 нм); то же для Sr, Y	
Плоские шестиугольные сетки из атомов Si	β-USi_2 (структура AlB_2) (Si–Si 0,222–0,236 нм); то же для других актинидов и лантанидов	
Гофрированные шестиугольные слои из атомов Si	$CaSi_2$ (Si–Si 0,248 нм), слои подобны гофрированным слоям в графите	
Открытый трехмерный каркас из атомов Si	$SrSi_2$, α-$ThSi_2$ (Si–Si 0,239 нм; похожа на AlB_2), α-USi_2	

Г. Буффом действием соляной кислоты на сплавы кремния с алюминием. В 1867 г. Ш. Фридель и А. Ладенбург показали, что эти соединения представляют собой SiH_4 и $SiHCl_3$. Но лишь в 1902 г. А. Муассан и С. Смайлс получили первый гомолог (Si_2H_6) действием кислоты на силицид магния. Термическая неустойчивость и высокая реакционноспособность соединений мешали дальнейшим исследованиям. Ситуация изменилась, когда А. Шток разработал вакуумную систему без смазки и первым начал в 1916 г. исследовать гидриды кремния в качестве примесей в гидридах бора. Он предложил названия «силаны» и «бораны» (с. 150) по аналогии с алканами.

В настоящее время известны силаны Si_nH_{2n+2} с неразветвленными и разветвленными цепями (до $n = 8$) и циклические соединения Si_nH_{2n} ($n = 5, 6$). Силаны представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости; они чрезвычайно реакционноспособны и самопроизвольно воспламеняются или взрываются на воздухе. Термическая устойчивость снижается с увеличением длины цепи, только SiH_4 устойчив при комнатной температуре; Si_2H_6 разлагается очень медленно (2,5% за 8 месяцев), Si_3H_8 — медленно, а тетрасиланы — намного быстрее. Некоторые физические свойства силанов приведены в табл. 9.4. Из таблицы видно, что силаны менее летучи, чем алканы и бораны (с. 161) аналогичного состава, но более летучи, чем соответствующие германы (с. 354).

Существует три основных способа получения силанов и их производных. Первый метод, который использовался до 1945 г., состоял в обработке силицидов металлов, содержащих отрицательно заряженный $Si^{\delta-}$, протонным реагентом, например водным раствором кислоты. Из-за конкурирующей реакции гидролиза продуктов выход был невелик, однако он существенно повышался при использовании неводных систем типа NH_4Br — жидкий NH_3 (1934 г.). Второй метод основан на обработке таких соединений, как SiX_4 ($Si^{\delta+}$), реагентами, содержащими гидрид-ион (LiH, NaH, $LiAlH_4$ и т.д.), в эфире при низкой температуре. В настоящее время это наиболее предпочтительный путь. Например, реакции Si_nCl_{2n+2} ($n = 1, 2, 3$) с $LiAlH_4$ дают практически количественные выходы SiH_4, Si_2H_6 и Si_3H_8. Аналогичным образом можно получить и кремнийорганические соединения; так, Me_2SiCl_2 дает Me_2SiH_2. Третий метод получения соединений со связями Si–H состоит в прямом взаимодействии HX или RX с кремнием или ферросилицием, в ряде случаев необходим катализатор, например Cu (с. 341):

$$Si + 3HCl \xrightarrow{350\,^\circ C} SiHCl_3 + H_2$$

$$Si + 2MeCl \xrightarrow{Cu,\ 300\,^\circ C} MeSiHCl_2 + H_2 + C$$

Сочетание различных методов позволило синтезировать множество производных, в которых атомы H замещены одной или несколькими монофункциональными группами (F, Cl, Br, I, CN, R, Ar, OR, SH, SR, NH_2, NR_2 и т.д.) [1]. Циклические силаны Si_5H_{10} и Si_6H_{12} были получены в конце 1970-х гг. [29] из $(SiPh)_n$, которые были первыми известными производными гомоциклических силанов (Ф. Киппинг, 1921 г.):

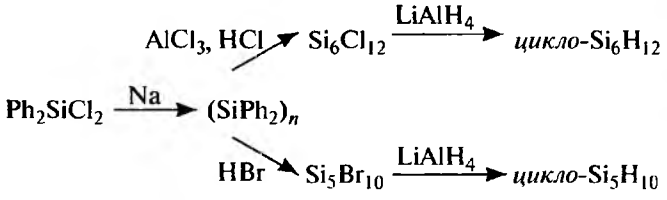
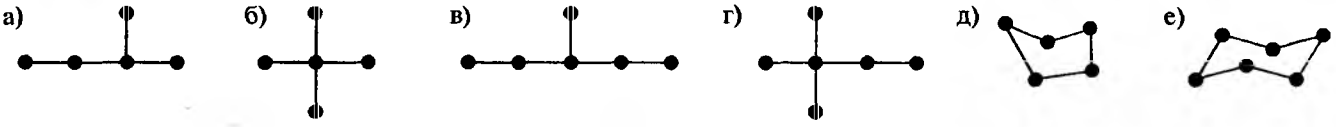


Таблица 9.4. Некоторые свойства силанов [28]

Силан	Т. пл., °С	Т. кип. (экстрапол.), °С	d (20 °С), г · см$^{-3}$
SiH_4	–184,7	–111,8	0,68 (–185 °С)
Si_2H_6	–132,5	–14,3	0,686 (–25 °С)
Si_3H_8	–117,4	+53,1	0,739
н-Si_4H_{10}	–89,9	108,1	0,792
изо-Si_4H_{10}	–99,4	101,7	0,793
н-Si_5H_{12}	–72,8	153,2	0,827
изо-Si_5H_{12} [а]	–109,8	146,2	0,820
нео-Si_5H_{12} [б]	–57,8	130	–
н-Si_6H_{14}	–44,7	193,6	0,847
Si_6H_{14} [в]	–78,4	185,2	0,840
Si_6H_{14} [г]	–57,8	134,3	0,815
н-Si_7H_{14}	–30,1	226,8	0,859
цикло-Si_5H_{10} [д]	–10,5	194,3	0,963
цикло-Si_6H_{12} [е]	+16,5	226	–

а) б) в) г) д) е)



Силаны намного более реакционноспособны, чем соответствующие соединения углерода [1, 2, 30]. Это объясняется несколькими факторами: а) бóльшим радиусом атома Si, что облегчает атаку нуклеофилов; б) высокой полярностью связей Si–X; в) наличием низких по энергии d-орбиталей, что способствует образованию аддуктов 1 : 1 и 1 : 2, понижая тем самым энергию активации реакции. Какие связи окажутся устойчивыми и какие будут образовываться, зависит от величины энергии соответствующих связей. Так, из табл. 9.5 видно, что Si–Si < Si–C < C–C и Si–H < C–H, в то время как для связей с другими элементами C–X < Si–X. Эти данные следует использовать только для общего сопоставления, поскольку значения энергии связей существенно зависят от того, какое конкретно соединение изучалось, какую использовали методику эксперимента и расчета.

Пиролиз силанов приводит к полимерным веществам и в конечном итоге к кремнию и водороду. Например, пиролиз SiH_4 — это промышленный способ получения сверхчистого Si. Протекающие при этом реакции менее изучены, чем аналогичные реакции алканов (и боранов, с. 161), но ясно, что они существенно различаются. Так, начальной стадией термического разложения алканов является разрыв связи C–H или C–C с образованием промежуточных радикалов $R_3C\cdot$. Однако исследования с использованием дейтерированных производных показали, что при разложении полисиланов начальная стадия состоит в отщеплении силенов $:SiH_2$ или :SiHR [31]. Энергия активации этого процесса (~210 кДж · моль$^{-1}$) существенно ниже, чем энергии связей Si–Si и Si–H; по-видимому, реакция включает 1,2-H-сдвиг с 5-координационным переходным состоянием.

Чистые силаны не взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами в кварцевом сосуде, но даже следы щелочи, вымываемой из стекла, катализируют гидролиз, протекающий быстро и полностью ($SiO_2\cdot nH_2O + 4H_2$). Сольволиз с помощью MeOH можно провести контролируемо и получить несколько продуктов $SiH_{4-n}(OMe)_n$ ($n = 2, 3, 4$). Присоединение связи Si–H к алкенам происходит с трудом, однако для замещенных силанов реакция протекает легче. Аналогично SiH_4 взаимодействует

Таблица 9.5. Некоторые типичные энергии связей (кДж · моль$^{-1}$)

X =	C	Si	H	F	Cl	Br	I	O–	N<
C–X	368	360	435	453	351	293	216	~360	~305
Si–X	360	340	393	565	381	310	234	452	322

Таблица 9.6. Некоторые реакции SiH_3I [а]

Реагент	Основной продукт, содержащий Si	Реагент	Основной продукт, содержащий Si
Na/Hg	Si_2H_6	N_2H_4	$(SiH_3)_2NN(SiH_3)_2$
H_2O	$O(SiH_3)_2$	$LiN(SiCl_3)_2$	$SiH_3N(SiCl_3)_2$
HgS	$S(SiH_3)_2$	P_4	$(SiH_3)_nPI_{3-n}$ (n = 1, 2, 3)
Ag_2Se	$Se(SiH_3)_2$	AgXCN (N_2 атм)	SiH_3NCX (X = O, Se)
Li_2Te	$Te(SiH_3)_2$	AgSCN	SiH_3NCS
$Si_2H_5Br + H_2O$	$SiH_3OSi_2H_5$	AgCN	SiH_3CN
$Hg(SCF_3)_2$	SiH_3SCF_3	Ag_2NCN	$(SiH_3)_2NCN$
$Hg(SeCF_3)_2$	SiH_3SeCF_3	HC≡CMgBr	$SiH_3C{\equiv}CH$
NH_3	$N(SiH_3)_3$	$NaMn(CO)_5$	$[Mn(CO)_5(SiH_3)]$
R_2NH	SiH_3NR_2	$Na_2Fe(CO)_4$	$[Fe(CO)_4(SiH_3)_2]$
NMe_3 [б]	$SiH_3I \cdot NMe_3$ и $SiH_3I \cdot 2NMe_3$	$[Co(CO)4]^-$	$[Co(CO)_4(SiH_3)]$

[а] Подробную информацию об условиях протекания реакций, выходах и побочных продуктах можно найти в [1] (2nd edn. Vol. 18, pp. 172–215 (1969)), там же подробно освещена химия $O(SiH_3)_2$, $S(SiH_3)_2$ и $N(SiH_3)_3$.
[б] Многие другие лиганды (L) также дают аддукты 1 : 1 и 1 : 2.

с Me_2CO при 450 °C с образованием $C_3H_7OSiH_3$, а его реакция с этиленоксидом при той же температуре приводит к $EtOSiH_3$ и другим продуктам. Силаны со взрывом реагируют с Cl_2 и Br_2, но при –80 °C реакция с Br_2 протекает спокойно и дает с хорошим выходом SiH_3Br и SiH_2Br_2. Более удобный способ получения галогенсиланов SiH_3X основан на каталитическом взаимодействии SiH_4 с HX в присутствии Al_2X_6 или с твердым AgX в нагреваемом проточном реакторе, например:

$$SiH_4 + 2AgCl \xrightarrow{260\,^\circ C} SiH_3Cl + HCl + 2Ag$$

SiH_3I — очень удобный промежуточный реагент в синтетической химии, некоторые его реакции представлены в табл. 9.6. SiH_3I — плотная бесцветная подвижная жидкость (т. пл. –57 °C, т. кип. 45,4 °C, d (15 °C) = 2,035 г · см$^{-3}$).

Еще один важный реагент — $KSiH_3$, бесцветное кристаллическое соединение со структурой NaCl; оно устойчиво до ~200 °C и получается при прямом взаимодействии калия с раствором силана в моноглиме или диглиме:

$$SiH_4 + 2K \longrightarrow KSiH_3 + KH$$

$$SiH_4 + K \longrightarrow KSiH_3 + {}^1/_2\,H_2$$

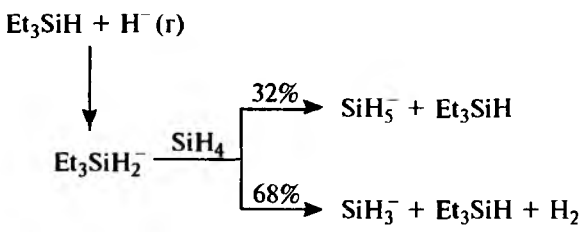
Если в качестве растворителя используется гексаметилфосфорамид $(NMe_2)_3PO$, протекает только вторая реакция. Роль $KSiH_3$ в синтетической химии видна из табл. 9.7, где приведен ряд химических реакций. Кроме того, взаимодействие с PCl_3 приводит к полимерному продукту $(PH)_x$, реакция с CO_2 дает CO и HCO_2K (формиат), а при действии N_2O получаются N_2 и H_2, во всех случаях также образуется силан [32].

Таблица 9.7. Некоторые реакции $KSiH_3$ [а]

Реагент	Основной продукт, содержащий Si	Реагент	Основной продукт, содержащий Si
H_2O	$SiO_2 \cdot nH_2O$	Me_3SiCl	$[SiMe_3(SiH_3)]$
MeOH	$Si(OMe)_4$	Me_3GeBr	$[GeMe_3(SiH_3)]$
HCl	SiH_4	Me_3SnBr	$[SnMe_3(SiH_3)]$
MeI	SiH_3Me	GeH_3Cl	GeH_3SiH_3
SiH_3Br	Si_2H_6, SiH_4	$MeOCH_2Cl$	$SiH_3(CH_2OMe)$
Si_2H_5Br	Si_3H_8, Si_2H_6		

[а] См. сноску а) в табл. 9.6.

Очень реакционноспособный гипервалентный гидридный анион кремния SiH_5^- (ср. с описываемым ниже SiF_5^-) был синтезирован в проточном реакторе низкого давления [33]:



9.3.3. Галогениды кремния и родственные комплексы

И кремний, и карбид кремния легко реагируют со всеми галогенами, образуя бесцветные летучие реакционноспособные продукты SiX_4. Особое значение среди них имеет $SiCl_4$, его промышленное про-

изводство исчисляется многими килотоннами, так как он используется для получения кремния полупроводниковой чистоты без примеси бора, высокодисперсного кремнезема (с. 325) и различных сложных эфиров кремния. Если два разных тетрагалогенида нагреть вместе, то устанавливается равновесие с приблизительно статистическим распределением различных галогенидов, которые после охлаждения можно разделить и идентифицировать:

$$n\mathrm{SiX_4} + (4-n)\mathrm{SiY_4} \rightleftharpoons 4\mathrm{SiX}_n\mathrm{Y}_{4-n}$$

Смешанные галогениды также можно получить по реакции обмена галогенов; так, используя SbF_3, проводят последовательное фторирование $SiCl_4$ или $SiBr_4$. Температуры плавления и кипения этих многочисленных соединений сравнимы с соответствующими величинами для родственных гидрида и галогенидов (рис. 9.1). В целом температуры плавления и кипения повышаются с увеличением молекулярной массы, однако эта зависимость не всегда монотонная. Более примечательно резкое падение температур плавления и кипения при переходе от Al и предыдущих элементов периода к кремнию:

Соединение	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
Т. пл., °C	988	1266	1291 (субл.)	–90	–94	–50

Иногда это резкое падение ошибочно объясняют переходом от ионного типа связывания к ковалентному. Однако электроотрицательность и другие параметры связывания для Al весьма близки к аналогичным величинам для Si. Поэтому различие,

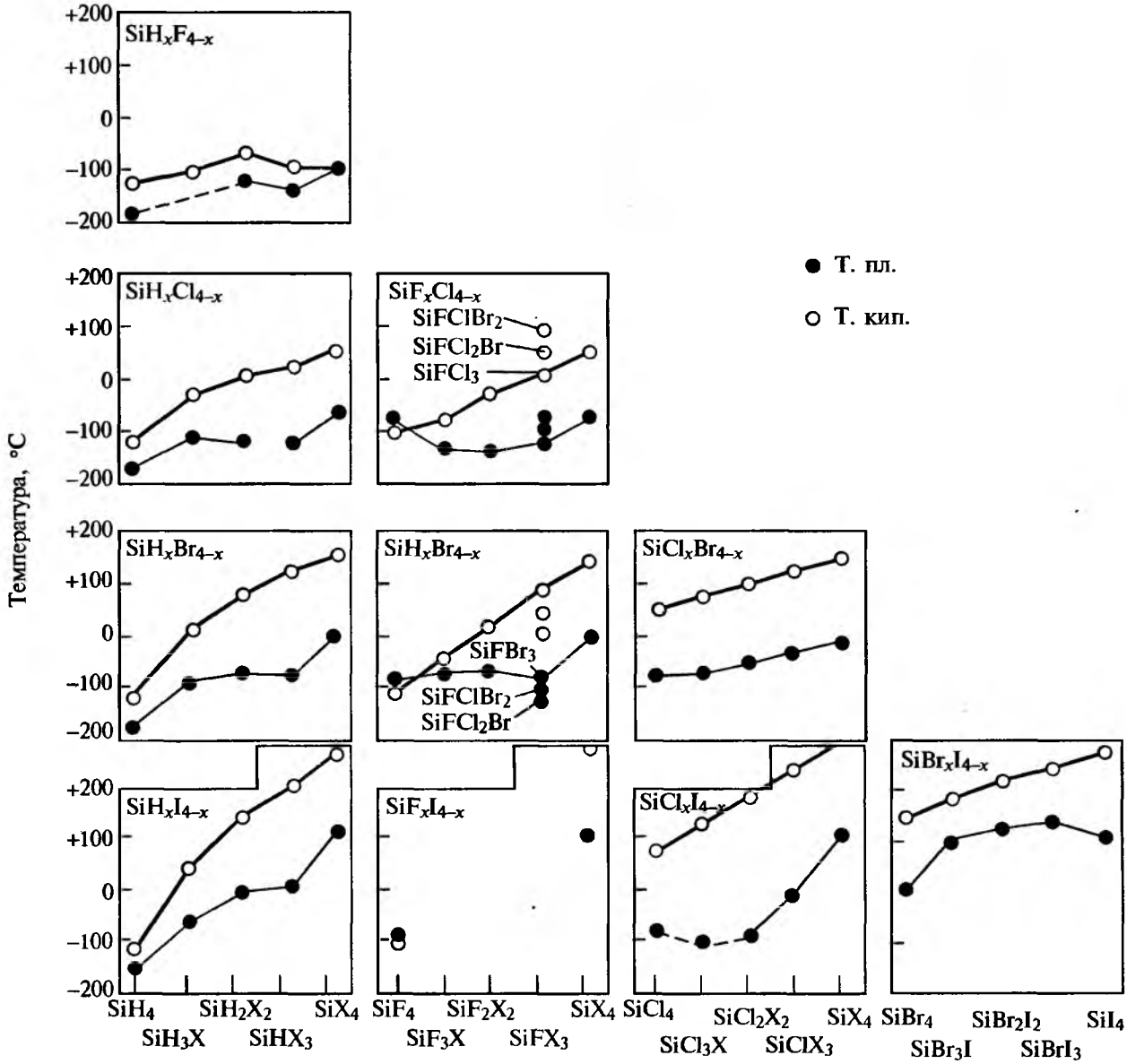


Рис. 9.1. Закономерности в изменении температур плавления и кипения для различных галогенидов кремния

скорее всего, связано с переходом от бесконечной структуры, образованной Al и F (каждый атом Al окружен шестью атомами F), к структуре из дискретных молекул SiF_4, что диктуется стехиометрией и размерами. Еще несколько подобных примеров можно встретить среди соединений элементов 14-й группы. Поучительна также закономерность изменения межатомного расстояния Si–F в бинарных частицах, состоящих из Si и F: в тетраэдрическом SiF_4 (тв) оно составляет 0,1540 нм, в тригонально-бипирамидальном SiF_5^- — 0,1594 нм и 0,1646 нм (для экваториальных и аксиальных связей соответственно), в октаэдрическом SiF_6^{2-} — 0,1685 нм. Таким образом, длина связи растет с увеличением координационного числа, возможно, тем самым проявляется постепенное уменьшение порядка связи. Удлинение связи на 3,3% при переходе от экваториальной позиции к аксиальной также обычно.

Реакции SiX_4 очевидны и не требуют комментариев [1, 2].

Высшие гомологи Si_nX_{2n+2} представляют собой летучие жидкости или твердые вещества, и, в отличие от ситуации в химии углерода, катенация в соединениях кремния достигает максимума в галогенидах, а не гидридах. Этот факт объясняют дополнительной обратной подачей электронов с заполненных p_π-орбиталей галогена на d_π-орбитали кремния, что компенсирует потерю электронов последним при образовании σ-связей с электроотрицательными галогенами (ср. с CO, т. 2, с. 266–269). Известны фторполисиланы до $Si_{14}F_{30}$ и другие ряды по крайней мере до Si_6Cl_{14} и Si_4Br_{10}. Методы получения таких соединений можно проиллюстрировать следующими реакциями:

$$Si + SiF_4 \xrightarrow[\text{низкого давления, 1250 °C}]{\text{проточный реактор}} 2SiF_2(г) \xrightarrow[-196\ °C]{\text{конденсация}}$$

$$(SiF_2)_x \text{ (полимер)} \xrightarrow{\sim 200\ °C} Si_nF_{2n+2} \text{ (смесь)}$$

$$Si + SiCl_4 \xrightarrow[\text{красного каления}]{\text{нагревание до}} Si_2Cl_6 + \text{высшие гомологи}$$

$$Si_2Cl_6 + ZnF_6 \longrightarrow Si_2F_6 + ZnCl_2$$

$$5Si_2Cl_6 \xrightarrow[0{,}1\ \text{мол.\%}\ NMe_3]{\text{нагревание с}} Si_6Cl_{14} + 4SiCl_4$$

$$3Si_2Cl_6 \xrightarrow{NMe_3\ \text{катализатор}} Si_5Cl_{12} + 2Si_2Cl_6$$

Эти соединения демонстрируют многие необычные химические свойства, что делает посвященные им обзорные статьи увлекательнейшим чтением [34, 35]. Частичный гидролиз $SiCl_4$ (или реакция $Cl_2 + O_2$ в присутствии Si при 700 °C) приводит к ряду летучих хлорсилоксанов $Cl_3Si(OSiCl_2)_nOSiCl_3$ ($n = 0$–5) и к циклическому $(SiOCl_2)_4$. Соответствующие бромпроизводные получают аналогичным способом, используя Br_2 и O_2.

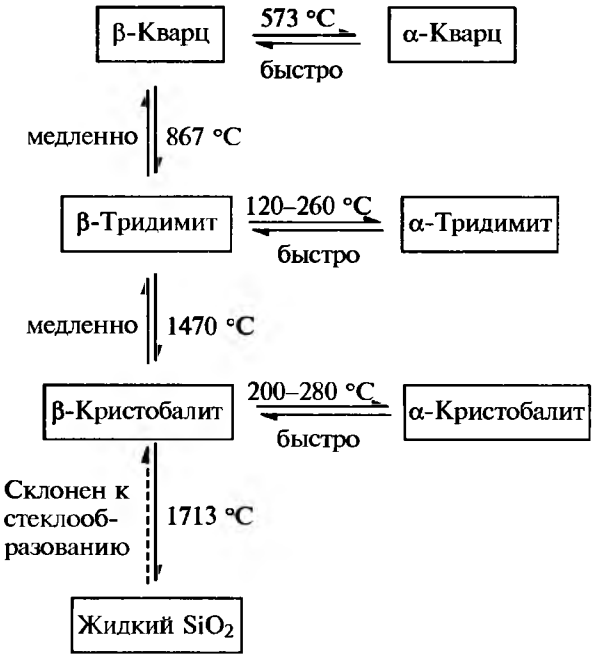
9.3.4. Диоксид кремния и кремниевые кислоты

Диоксид кремния — наиболее изученное химическое соединение, за исключением воды. Описано более 22 различных фаз, и хотя некоторые из них могут быть связаны с присутствием примесей или дефектов, известна по крайней мере дюжина полиморфных модификаций чистого SiO_2. Эта интригующая структурная сложность в сочетании с широким применением в науке и технике обусловливают постоянный интерес к соединению с древнейших времен. Различные формы SiO_2 и их структурные взаимосвязи обсуждаются в следующих разделах. Самая распространенная форма — α-кварц, который является основным минералом в составе многих горных пород, например гранитов и песчаников; он также встречается сам по себе в виде кристаллов горного хрусталя, а в сочетании с различными примесями образует разные драгоценные и полудрагоценные камни: розовый кварц, дымчатый кварц (красно-коричневый), морион (темно-коричневый), аметист (фиолетовый) и цитрин (желтый). К скрытокристаллическим формам кварца относятся халцедон (разных цветов), хризопраз (яблочно-зеленый), карнеол (интенсивно-красный), агат (полосчатый), оникс (полосчатый), яшма (разных цветов), гелиотроп (кровавик) и кремень (часто черный из-за включений углерода). Более редкие кристаллические модификации SiO_2 — тридимит и кристобалит, чрезвычайно редкие — коэсит и стишовит. Среди осадочных пород преобладают кизельгур и диатомит (диатомовая земля)[2)].

[2)] Названия минералов часто связаны с их свойствами или историей открытия. Коэсит, стишовит и китит названы по именам первооткрывателей (с. 323). Слово «кварц» происходит от «kwardy», это слово в западно-славянских языках эквивалентно польскому «twardy» — твердый. Тридимит был признан новой полиморфной модификацией фон Раттом в 1861 г., так как обычно встречается в виде тройников, или групп из трех кристаллов (греческое слово τριδυμος, *tridymos* — тройной). Кристобалит был открыт фон Раттом в 1864 г. на склонах горы Сан-Кристобаль (Мексика), где впервые был найден и тридимит. Название «кизельгур» происходит из немецкого языка (*Kiesel* — кремень). Диатомовая земля получила название по своему происхождению из останков мельчайших одноклеточных водорослей диатомей: эти морские организмы (диаметром 0,01–0,1 мм) обладают удивительным свойством удерживать SiO_2 на стенках своих клеток, тем самым и после гибели организма его форма сохраняется; огромные отложения известны во многих местах (см. с. 325).

Стеклообразный SiO_2 существует в виде тектитов, обсидиана и редкого минерала лешательерита. К искусственным формам относятся китит и W-SiO_2. Опалы представляют собой чрезвычайно сложные кристаллические агрегаты частично гидратированного SiO_2. Основные кристаллические модификации SiO_2 содержат бесконечные мотивы из соединенных вершинами тетраэдров $\{SiO_4\}$. В α-кварце, который термодинамически наиболее устойчив при комнатной температуре, тетраэдры образуют взаимосвязанные спиральные цепи; присутствуют два вида связей Si–O, немного различающиеся по длине (0,1597 и 0,1617 нм), угол Si–O–Si составляет 144°. Спирали могут быть правые или левые, поэтому каждый отдельный кристалл не совмещается со своим зеркальным отображением, а правые и левые кристаллы можно легко отделить друг от друга. Этот энантиоморфизм объясняет ярко выраженную оптическую активность α-кварца (удельное вращение для D-линии Na 27,71° · мм$^{-1}$). При 573 °C α-кварц переходит в β-кварц, который имеет в целом сходную, но несколько менее искаженную структуру (угол Si–O–Si равен 155°). Переход требует незначительного смещения атомов и поэтому обратим: при охлаждении β-кварц возвращается в α-форму; при этом кристаллы сохраняют свою правую или левую форму. Более радикальные структурные изменения происходят при 867 °C, когда β-кварц переходит в β-тридимит. Этот переход требует разрыва связей Si–O, чтобы тетраэдры $\{SiO_4\}$ могли перестроиться в более простую и открытую гексагональную структуру меньшей плотности. По этой причине переход обычно осуществляется медленно, поэтому тридимит способен существовать как минерал (метастабильный) при температурах ниже точки перехода. Если β-тридимит охладить до ~120 °C, он подвергается быстрому обратимому переходу в (метастабильный) α-тридимит посредством небольшого смещения атомов. Напротив, если β-тридимит нагреть до 1470 °C, происходит медленный переход в β-кристобалит, который, в свою очередь, может существовать как метастабильная фаза ниже температуры перехода. В интервале температур 200–280 °C легко и обратимо осуществляются незначительные структурные изменения, приводящие к α-кристобалиту (Si–O 0,161 нм, угол Si–O–Si 147°). Все описанные переходы представлены на схеме.

α-Формы всех трех минералов могут быть получены при комнатной температуре, и, поскольку взаимопревращения β-форм протекают медленно, можно расплавить β-кварц (1550 °C) и β-тридимит



(1703 °C), если нагревать их достаточно быстро. Температура кипения SiO_2 около 2800 °C (точно она не установлена).

Другие формы SiO_2 можно получить при высоком давлении (рис. 9.2). Коэсит впервые был получен в 1953 г. Л. Коэсом при нагревании сухих Na_2SiO_3 и $(NH_4)_2HPO_4$ до 700 °C при 40 кбар, впоследствии он был найден в природе (в метеорном кратере Каньон Дьявола в Аризоне (США) в 1960 г.). Его структура состоит из 4-связных сеток из $\{SiO_4\}$, причем самые маленькие кольца состоят из 4 и 8 единиц. Такая компактная структура объясняет его высокую плотность (табл. 9.8.). При нагревании коэсит быстро превращается в тридимит или кристобалит. Китит образуется при еще более высоком давлении (40–120 кбар, 380–585 °C) и при гидротермальных условиях из аморфного SiO_2 и разбавленной щелочи (П. Кит, 1959 г.). В этой структуре $\{SiO_4\}$ объединены в 5-, 7- и 8-членные циклы, как в структуре льда(III) (с. 581). Наиболее плотная форма SiO_2 была предсказана в 1952 г. Дж. Томпсоном, в ней присутствует 6-координированный Si в структуре рутила (т. 2, с. 299). Синтез впервые был осуществлен в лаборатории С. Стишова (1961 г.) при 1200–1400 °C и 160–180 кбар. Структура новой формы соответствовала предсказанной. Минерал был найден вместе с коэситом в метеорном кратере Каньон Дьявола в 1962 г. Полагают, что оба минерала образовались при огромном давлении в результате удара метеорита и сохранились благодаря быстрому охлаждению. Быстрое плавление и остывание существующих силикатных фаз происходит также при ударе

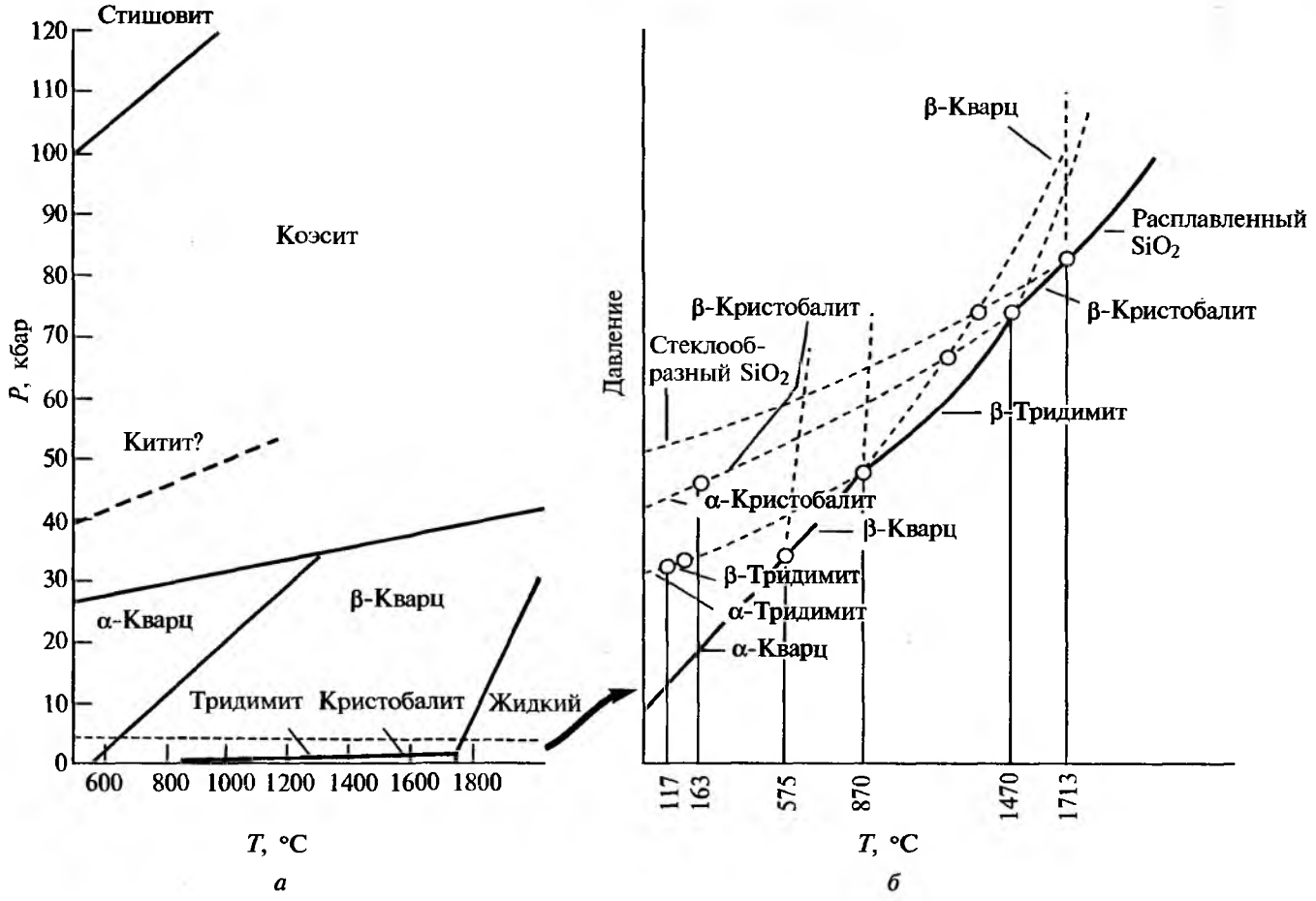


Рис. 9.2. Фазовая диаграмма (*P–T*) для SiO_2, показывающая области устойчивости разных полиморфных модификаций (*а*). Отдельно показана область низкого давления (ниже пунктирной линии) (*б*); для наглядности использована произвольная растянутая шкала

молнии, в результате образуется лешательерит — стеклообразный минерал SiO_2.

Наконец, очень легкая форма волокнистого SiO_2 — W-SiO_2 — была получена диспропорционированием метастабильного кристаллического SiO:

$$SiO_2 + Si \xrightarrow[10^{-4}\text{ мм рт. ст.}]{1250-1300\ ^\circ C} 2SiO \longrightarrow W\text{-}SiO_2 + Si$$

В структуре W-SiO_2 тетраэдры $\{SiO_4\}$ объединяются через противоположные ребра, при этом образуются бесконечные параллельные цепи, аналогичные SiS_2 и $SiSe_2$. Такой тип сочленения по ребрам среди кислородных соединений кремния больше не встречается, во всех остальных структурах тетраэдры объединяются вершинами. W-SiO_2 неустойчив и быстро превращается в аморфный SiO_2 при нагревании или в присутствии следов влаги. Недавно было найдено, что взаимодействие $(SiO)_2$ с O_2 в аргоновой матрице приводит к образованию димерных молекул $O{=}Si(\mu\text{-}O)_2Si{=}O$ [36]. Взаимодействие молекулярного SiO с атомами Ag в аргоновой матрице дает циклический $\overline{AgSiO}$ с углом у атома Si $\leq 90°$ [37].

Таблица 9.8. Плотности основных форм SiO_2 (при комнатной температуре)

	d, г·см$^{-3}$		d, г·см$^{-3}$
W (волокнистый)	1,97	β-Кварц (600 °C)	2,533
Лешательерит	2,19	α-Кварц	2,648
Стеклообразный	2,196	Коэсит	2,911
Тридимит	2,265	Китит	3,010
Кристобалит	2,334	Стишовит	4,287

Диоксид кремния устойчив к действию всех кислот, кроме HF, но растворяется медленно в горячей концентрированной щелочи или быстрее в расплаве MOH или M_2CO_3 с образованием M_2SiO_3. Из галогенов только F_2 легко взаимодействует с SiO_2, образуя SiF_4 и O_2. Выше 1000 °C H_2 и углерод также реагируют с SiO_2. Несколько разных форм SiO_2 (кристаллических, скрытокристаллических и стеклообразных) нашли широкое применение (см. дополнение 9.3). В стеклообразном SiO_2 тетраэдры $\{SiO_4\}$ также связаны вершинами и каждый атом O связан с двумя атомами Si, но бесконечная трехмерная сетка не обладает симметрией

Дополнение 9.3. Применение диоксида кремния [1]

К основным формам SiO_2, используемым в промышленности, относятся α-кварц высокой чистоты, стеклообразный SiO_2, силикагель, высокодисперсный SiO_2 и диатомовые земли. Наиболее важное применение кварца — получение пьезоэлектрических материалов (с. 62); он используется в кристаллических осцилляторах и в фильтрах для частотного контроля и модуляции, а также в электромеханических устройствах, например преобразователях, датчиках, звукоснимателях. Ежегодно производятся десятки миллионов таких устройств. Природного кварца соответствующей чистоты не хватает, поэтому его получают методом гидротермального синтеза с использованием разбавленного водного раствора NaOH и стеклообразного SiO_2 при 400 °С и 1,7 кбар. Метод впервые был успешно применен Г. Спезиа в 1905 г. (Рост кристаллов из расплава SiO_2 нельзя использовать — почему?)

Стеклообразный SiO_2 обладает чрезвычайно низким коэффициентом термического расширения*, высокой устойчивостью к термическому удару, высокой степенью прозрачности по отношению к УФ излучению, хорошими огнеупорными свойствами, к тому же он химически инертен. С ним трудно работать как со стеклом из-за очень высокой температуры размягчения, высокой вязкости, небольшой области жидкого состояния и высокой летучести при температурах формования. Кварцевое стекло обычно используют для высококачественной лабораторной посуды, особенно для экспериментов по фотолизу, и в виде ячеек для УФ спектроскопии. Стеклообразный SiO_2 также используется как защитная обшивка форм для труб или и в виде тонких пленок, осаждаемых из паров.

Силикагель — это аморфная форма SiO_2 с очень пористой структурой, образующаяся при подкислении водных растворов силиката натрия. Желатиноподобный осадок отмывают от электролитов и дегидратируют или обжигом, или распылением. Свойства образующегося микропористого материала сильно зависят от условий получения, однако типичные образцы содержат поры с диаметром 2,200–2,600 нм и имеют удельную поверхность 750–800 $м^2 \cdot г^{-1}$ и плотность 0,67–0,75 $г \cdot см^{-3}$. Такой материал находит широкое применение как осушитель, селективный абсорбент, носитель в хроматографических колонках, подложка для катализаторов, тепло- и звукоизолятор. Силикагель может поглотить воду в количестве, превышающем 40% его собственного веса; окрашенный добавкой соли кобальта, например нитратом или $(NH_4)_2CoCl_4$, он известен как осушитель и индикатор влажности, который легко регенерировать (безводный — голубой, гидратированный — розовый). Силикагель химически инертен, нетоксичен, устойчив и находит все большее применение в пищевой промышленности как добавка, препятствующая спеканию порошка какао, порошкообразных фруктовых соков, $NaHCO_3$, сахарной пудры, специй. Кроме того он используется для матирования поверхностей, покрытых лаком или красками, а также виниловых пластиков и синтетических материалов.

Еще одна промышленно производимая форма сверхчистого порошкообразного SiO_2 — это высокодисперсный пирогенный SiO_2 («белая сажа»), образующийся при высокотемпературном гидролизе $SiCl_4$ в кислородно-водородном пламени в специально сконструированных горелках; SiO_2 получается в виде очень тонкодисперсного белого дыма, который собирается на охлаждаемых вращающихся роликах. Плотность такого материала составляет лишь 0,03–0,06 $г \cdot см^{-3}$, а удельная поверхность — 150–500 $м^2 \cdot г^{-1}$. В основном его используют как тиксотропную добавку при производстве эпоксидных и полиэфирных смол и пластмасс и как упрочняющий наполнитель в силиконовых каучуках (в отличие от сажи (с. 260) SiO_2 инертен и не мешает вулканизации, инициируемой пероксидом (с. 343)).

Диатомовая земля или кизельгур (с. 322) добывается открытым способом в большом количестве, особенно в Европе и Северной Америке, на долю которых приходится соответственно 59% и 39% от мировой добычи (1,8 млн т в 1977 г.). Бóльшая часть (~60%) используется в фильтрующих устройствах, еще 20% приходится на абразивы, наполнители, легкий заполнитель и изоляционный материал, остальное количество используется на инертные носители, материал для покрытий или в производстве пуццолановых цементов.

---

* Линейный коэффициент термического расширения стеклообразного SiO_2 равен $\sim 0{,}25 \cdot 10^{-6}$. Для сравнения: соответствующий параметр для обычного содоизвесткового стекла (~79% SiO_2, ~12,5% Na_2O, ~8,5% CaO) составляет $\sim 100 \cdot 10^{-6}$. Добавление B_2O_3 (как в стекле «пирекс») резко снижает эту величину до $3 \cdot 10^{-6}$ (обычное стекло для лабораторной посуды имеет состав 83,9% SiO_2, 10,6% B_2O_3, 1,2% Al_2O_3, 3,9% Na_2O, 0,4% K_2O).

и периодичностью, присущими кристаллическим формам. Расстояния Si–O близки к соответствующим величинам для других форм (0,158–0,162 нм), но углы Si–O–Si отклоняются на 15–20° в обе стороны от среднего значения 153°.

Особенности реакций SiO_2 с оксидами металлов и полуметаллов чрезвычайно важны в технологии стекловарения и получения керамики, но в данной книге не рассматриваются [1, 2, 38]. Достаточно сказать, что помимо многочисленных кристаллических соединений и стеклообразных фаз известно много составов, растворимых в воде, некоторые из них нашли широкое промышленное применение. Наверное, наиболее известны растворимые силикаты натрия (и калия), которые получают сплавлением песка с соответствующим карбонатом в стекловаренной печи при ~1400 °С. Образующееся растворимое стекло растворяют в горячей воде под давлением, а все нерастворимые стекла и непрореагировавший песок отфильтровывают. Тройная фазовая диаграмма для системы Na_2O–SiO_2–H_2O (рис. 9.3) показывает, что только определенные ограниченные ее области представляют практический интерес, например область

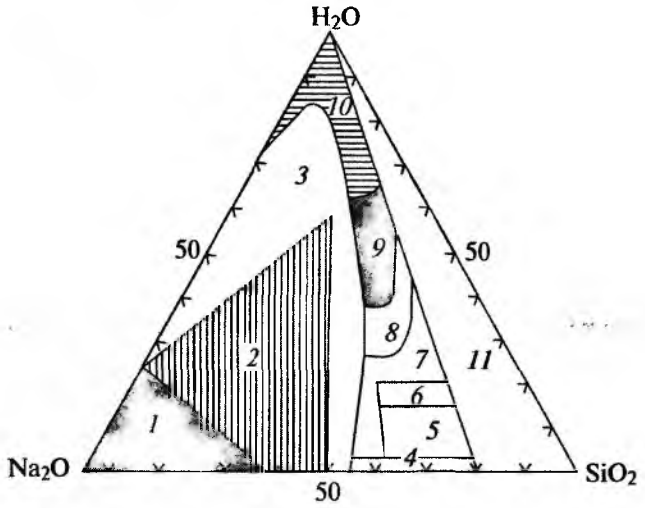


Рис. 9.3. Упрощенная схематическая тройная фазовая диаграмма для системы Na_2O–SiO_2–H_2O. Заштрихованы области составов, имеющих промышленное значение. *1* — Безводный «Na_4SiO_4» и его гранулированные смеси с NaOH; *2* — гранулированные кристаллические щелочные силикаты типа Na_2SiO_3 и их гидраты; *3* — частично закристаллизованные смеси, не имеющие промышленного значения; *4* — стекла; *5* — гидратированные стекла, не имеющие промышленного значения; *6* — дегидратированные жидкости; *7* — полутвердые вещества и гели, не имеющие промышленного значения; *8* — нестабильные вязкие жидкости, не имеющие промышленного значения; *9* — обычные промышленные жидкости; *10* — разбавленные жидкости; *11* — нестабильные жидкости и гели. [Vail J.G. *Soluble Silicates.* Reinhold, New York, 1952]

устойчивых жидких материалов (обл. 9) в интервале составов 30–40% SiO_2, 10–20% Na_2O, 60–40% H_2O, т.е. $\sim Na_2Si_2O_5 \cdot 6H_2O$. Они находят широкое применение в качестве промышленных и бытовых моющих средств, так как благодаря своим буферным свойствам поддерживают высокое значение pH и могут омылять растительные и животные жиры; кроме того они эмульгируют минеральные масла, диспергируют частички грязи и предотвращают ее повторное осаждение. Более разбавленные растворы (обл. 10) используют для получения силикагеля путем подкисления (с. 325 и далее). Растворимые силикаты находят и другие применения, например как связующие вещества и клеи, особенно для коробок из гофрированного картона, и как огне- и кислотоупорные цементы и уплотняющие материалы. В 1981 г. мировое производство составило ~3 млн т, причем бóльшая часть приходилась на силикаты натрия.

Растворы силикатов калия также очень сложны по составу. Так, в результате исследований с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si (методом COSY) было показано, что водный раствор, приготовленный из KOH и SiO_2 при соотношении K : Si = 1 : 1, содержит дискретные силикатные анионы 22 видов [39].

Таблица 9.9. Кремниевые кислоты в растворе

Формула	n[a)]	Название	Растворимость в H_2O (20 °C), моль · л$^{-1}$
$H_{10}Si_2O_9$	2,5	Пентагидрокремниевая	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$
H_4SiO_4	2	Ортокремниевая	$7 \cdot 10^{-4}$
$H_6Si_2O_7$	1,5	Пирокремниевая	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
H_2SiO_3	1	Метакремниевая	$10 \cdot 10^{-4}$
$H_2Si_2O_5$	0,5	Дикремниевая	$20 \cdot 10^{-4}$

[a)] Число молей H_2O на моль SiO_2, т.е. $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Система SiO_2–H_2O очень сложна даже в отсутствие ионов металлов, ее изучение чрезвычайно важно для геохимии и для многих технологических процессов [40]. Температура плавления чистого SiO_2 резко падает (на 800 °C) при добавлении 1–2% H_2O (при высоком давлении). Причина, вероятно, в частичной замене фрагментов Si–O–Si терминальными группами Si–OH. При увеличении концентрации воды образуются гидратированные силикагели и коллоидные дисперсии SiO_2. В очень разбавленных водных растворах присутствуют многочисленные гидраты и различные кремниевые кислоты, однако при подкислении раствора они становятся нерастворимыми и быстро осаждаются, причем происходит дальнейшая конденсация. Структурная информация весьма скудная, особенно для твердого состояния, однако в растворе было доказано существование по крайней мере пяти частиц (табл. 9.9). Маловероятно, чтобы какая-нибудь из этих частиц присутствовала в твердом веществе, поскольку осаждение сопровождается дальнейшей конденсацией и «сшивкой» отдельных частиц, в результате образуются разнообразные «поликремниевые кислоты» состава $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$ (ср. с B, Al, Fe и т.д.). Однако была установлена кристаллическая структура $[(цикло\text{-}C_6H_{11})_7Si_7O_9\{O_3W(NMe_2)_3\}_3]$ [41] и выделены в кристаллическом виде различные метиловые и этиловые эфиры циклических кремниевых кислот [42].

9.3.5. Силикатные минералы [24, 43, 44]

Горные породы земной коры и продукты их разрушения (почвы, глины, пески) почти полностью (~95%) состоят из силикатных минералов и SiO_2. Преобладание силикатов и алюмосиликатов отражается в распространенности кислорода, кремния и алюминия, которые занимают первые места среди всех элементов (с. 311). Несмотря на множество

разных структурных типов и чрезвычайное разнообразие стехиометрии, структуры силикатов можно классифицировать на основе нескольких весьма простых принципов. Практически всегда атомы кремния тетраэдрически координированы четырьмя атомами кислорода; тетраэдры $\{SiO_4\}$ могут существовать как дискретные частицы или объединяться через вершины в более крупные фрагменты. В целом расположение атомов кислорода часто соответствует плотнейшей упаковке (или приблизительно соответствует). Зарядовый баланс достигается за счет присутствия катионов в тетраэдрических, октаэдрических или других позициях (в зависимости от размера). Ниже перечислены наиболее типичные примеры (радиусы даны в нм)[3]:

КЧ 4 Li^{I} (0,059) Be^{II} (0,027) Al^{III} (0,039) Si^{IV} (0,026)
КЧ 6 Na^{I} (0,102) Mg^{II} (0,072) Al^{III} (0,054) Ti^{IV} (0,061) Fe^{II} (0,078)
КЧ 8 K^{I} (0,151) Ca^{II} (0,112)
КЧ 12 K^{I} (0,164)

Приведенные радиусы, зависящие от КЧ, — это «эффективные» ионные радиусы, рассчитанные Р. Шенноном [45], при этом не подразумевается полное разделение зарядов, например $\{Si^{4+}(O^{2-})_4\}$ и т.п. Следует отметить, что Al^{III} может занимать позиции и с КЧ 4, и с КЧ 6, поэтому он может замещать в решетке и Si, и M. Это обстоятельство особенно важно при обсуждении структур алюмосиликатов. Некоторые другие катионы также могут занимать позиции с разными КЧ (например, Li (4 и 6), Na (6 и 8), K (6–12)), хотя наиболее типичны те, что указаны выше.

Как и структурные фрагменты боратов (с. 196) и в меньшей степени фосфатов (с. 490), тетраэдры $\{SiO_4\}$ могут объединяться в цепи, ленты, кольца, слои и трехмерные сетки (см. ниже); подробнее об этом говорится в следующих параграфах.

Незосиликаты	Дискретные $\{SiO_4\}$	Нет общих атомов O
Соросиликаты	Дискретные $\{Si_2O_7\}$	1 атом O общий
Циклосиликаты	Замкнутые кольца	2 атома O общие
Иносиликаты	Бесконечные цепи или ленты	2 атома O общие
Филлосиликаты	Бесконечные слои	3 атома O общие
Тектосиликаты	Бесконечные трехмерные каркасы	Все 4 атома O общие

Силикаты, содержащие дискретные анионы (островные силикаты)

Дискретные частицы $\{SiO_4\}$ присутствуют в ортосиликатах $M_2^{II}SiO_4$ (M = Be, Mg, Mn, Fe и Zn) и в $ZrSiO_4$, а также в синтетических ортосиликатах Na_4SiO_4 и K_4SiO_4 [46]. В фенаките Be_2SiO_4 и Be, и Si занимают позиции с КЧ 4, и структура в целом может быть описана как трехмерная сетка M_3O_4. Если заняты октаэдрические позиции, часто наблюдается изоморфное замещение, как в оливине $(Mg, Fe,Mn)_2SiO_4$, который получил свое название из-за оливково-зеленого цвета (Fe^{II}). В цирконе $ZrSiO_4$ стехиометрия и больший радиус Zr (0,084 нм) приводят к КЧ 8 для катиона. Еще одна важная группа ортосиликатов — гранаты $[M_3^{II}M_2^{III}(SiO_4)_3]$, в структуре которых ионы M^{II} имеют КЧ 8 (например, Ca, Mg, Fe), а ионы M^{III} — КЧ 6 (например, Al, Cr, Fe) [47][4]. Ортосиликаты служат также необходимым компонентом портланд-цемента (с. 240): β-$CaSiO_4$ содержит дискретные группы $\{SiO_4\}$, а ион Ca имеет КЧ 6 и 8 (α-форма кристаллизуется в структуре K_2SO_4, а γ-форма — в структуре оливина). Алит Ca_3SiO_5, играющий существенную роль в процессе затвердевания, также содержит Ca, $\{SiO_4\}$ и O в качестве отдельных структурных единиц.

Дисиликаты, в состав которых входят дискретные ионы $\{Si_2O_7\}$, встречаются редко. Примером может служить минерал тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$, в котором Sc^{III} (r = 0,075 нм) имеет октаэдрическую координацию, а фрагмент Si–O–Si между сочлененными тетраэдрами, находящимися в заторможенной конформации, линеен (рис. 9.4,*а*). Известен также ряд дисиликатов лантанидов $Ln_2Si_2O_7$, в котором угол Si–O–Si постепенно уменьшается от 180° до 133°, а КЧ катиона Ln увеличивается от 6 до 8 по мере увеличения размера катиона (Lu^{III} (r = 0,086 нм) имеет КЧ 6, Nd^{III} (r = 0,111 нм) имеет КЧ 8). В цинксодержащем минерале гемиморфите угол Si–O–Si составляет 150°, однако тетраэдры образуют не заторможенную, а заслоненную конформацию с симметрией C_{2v} (рис. 9.4,*б*). Первоначально минералу приписывали формулу $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ или $H_2Zn_2SiO_5$, но рентгеноструктурные исследования показали, что правильная формула $[Zn_4(OH)_2Si_2O_7] \cdot H_2O$, т.е. «$2H_2Zn_2SiO_5$». Выяснились и еще две важные особенности. Оказалось,

[3] В состав силикатов и алюмосиликатов входят наиболее электроположительные металлы, т.е. члены 1-й и 2-й групп и переходные металлы 3*d*-ряда (кроме Co), а также Y, La и лантаниды, Zr, Hf, Th, U; намного реже встречаются Sn^{II}, Pb^{II} и Bi^{III}.

[4] Эта же структура характерна для многих синтетических и несиликатных соединений, последние активно изучались из-за их важных оптических и магнитных свойств, например гранат $Y_3^{III}Fe_2^{III}(Al^{III}O_4)_3$ является ферримагнетиком.

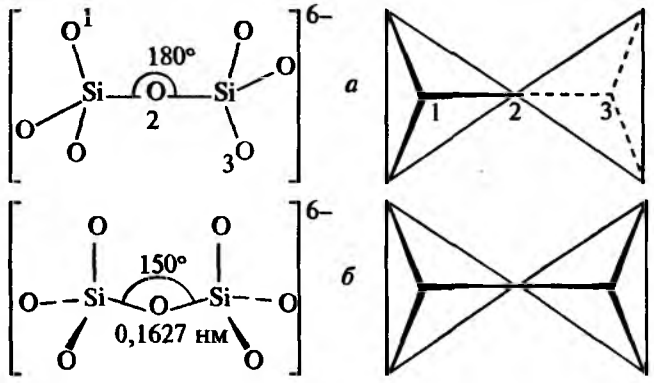


Рис. 9.4. Два способа изображения частиц $\{Si_2O_7\}$: *а* — в $Sc_2Si_2O_7$ с линейным фрагментом Si–O–Si между двумя тетраэдрами в заторможенной конформации (D_{3d}); *б* — в гемиморфите $[Zn_4Si_2O_7(OH)_2] \cdot H_2O$ с двумя тетраэдрами в заслоненной конформации

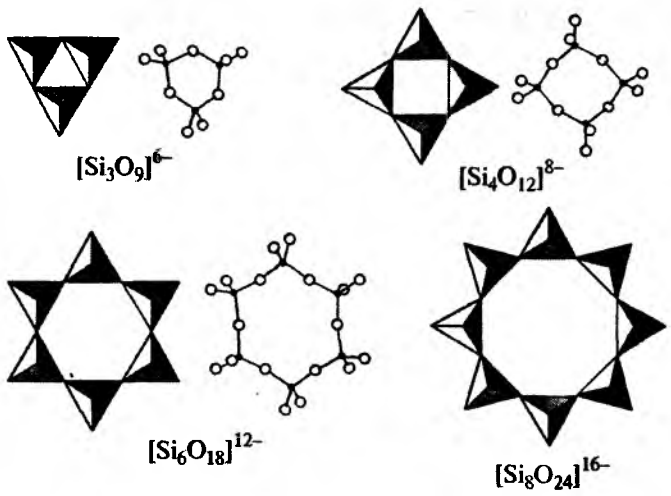


Рис. 9.5. Схематическое изображение строения циклических метасиликат-анионов с $n = 3, 4, 6, 8$

что расстояния Si–O для мостиковых и концевых атомов O почти не отличаются, хотя это можно было бы ожидать для изолированных групп $\{Si_2O_7^{6-}\}$, поэтому структуру лучше рассматривать как трехмерный каркас из тетраэдров $\{ZnO_3(OH)\}$ и $\{SiO_4\}$, связанных по три с образованием 6-членных циклов $\overline{Zn-O-Si-O-Zn-OH}$. Циклы объединены в бесконечные слои параллельно плоскости (010), а слои связаны между собой мостиками Zn–O(H)–Zn или Si–O–Si. Такой каркас содержит каналы, соединяющие большие полости, в них собираются молекулы H_2O, которые могут быть удалены. Таким образом, структура в целом подобна структуре алюмосиликатов (с. 334), и ее традиционное описание с помощью дискретных ионов $Si_2O_7^{6-}$ малоинформативно и может привести к ошибкам.

Структуры, содержащие фрагменты из трех соединенных тетраэдров, чрезвычайно редки. Примерами могут служить аминовит $Ca_3(BeOH)_2(Si_3O_{10})$ и киноит $Cu_2Ca_2(Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$. Первый цепочечный тетрасиликат $[O_3Si(OSiO_2)_2OSiO_3]^{10-}$ был синтезирован лишь в 1979 г. [48]: $Ag_{10}Si_4O_{13}$ был получен в виде устойчивых ярко-красных кристаллов нагреванием AgO и SiO_2 в течение 1–3 дней при 500–600 °C и давлении кислорода 2–4,5 кбар. При более низких температурах (< 470 °C) образуются красные кристаллы смешанного силиката $[Ag_{18}(SiO_4)_2(Si_4O_{13})]$ [49].

Если каждый тетраэдр $\{SiO_4\}$ обобществляет с соседними тетраэдрами два атома O, образуются метасиликаты с эмпирической формулой SiO_3^{2-}. Известны циклические метасиликаты $[(SiO_3)_n]^{2n-}$ с $n = 3$, 4, 6 и 8, однако чаще всего встречаются $n = 3$ и 6. Эти анионы схематически изображены на рис. 9.5. Примерами могут служить минерал бенитоит $[BaTi\{Si_3O_9\}]$, синтетическое соединение $[K_4\{Si_4O_8(OH)_4\}]$, берилл $[Be_3Al_2\{Si_6O_{18}\}]$ (с. 110) и мюирит $[Ba_{10}(Ca,Mn,Ti)_4\{Si_8O_{24}\}(Cl,OH,O)_{12}] \cdot 4H_2O$.

Цепочечные силикаты

В природе наиболее распространены цепочечные метасиликаты $\{SiO_3^{2-}\}_\infty$, образуемые при объединении двух вершин каждого тетраэдра, к ним относятся многие важные минералы (ср. с полифосфатами, с. 492). Несмотря на кажущуюся простоту их структурного мотива и стехиометрии, они демонстрируют большое разнообразие структур, поскольку связанные тетраэдры могут принимать разные конформации. В результате период повторяемости вдоль оси *c* может соответствовать (1), 2, 3, ..., 7, 9 или 12 тетраэдрам (T), как схематически показано на рис. 9.6. Для метасиликатов наиболее типичны конформации с периодом 2T, при этом цепи располагаются параллельно и образуют для катионов позиции с КЧ 6 или 8. Примерами служат относящийся к пироксенам минерал энстатит $[Mg_2Si_2O_6]$, диопсид $[CaMgSi_2O_6]$, жадеит $[NaAlSi_2O_6]$, сподумен $[LiAlSi_2O_6]$ (с. 75). Синтетические метасиликаты Li_2SiO_3 и Na_2SiO_3 имеют подобные структуры, в последнем соединении угол Si–O–Si составляет 134°, а расстояние Si–O равно 0,167 нм внутри цепи и 0,159 нм для остальных двух атомов O. Минералы волластонит $[Ca_3Si_3O_9]$ и пектолит $[Ca_2NaHSi_3O_9]$ имеют период 3T, харадаит $[Sr_2(VO)Si_4O_{12}]$ — 4T, родонит $[CaMn_4Si_5O_{15}]$ — 5T и т.д. [24, 44].

Дальнейшее усложнение структуры может состоять в соединении параллельных цепей в двойные цепи или ленты, при этом стехиометрия оп-

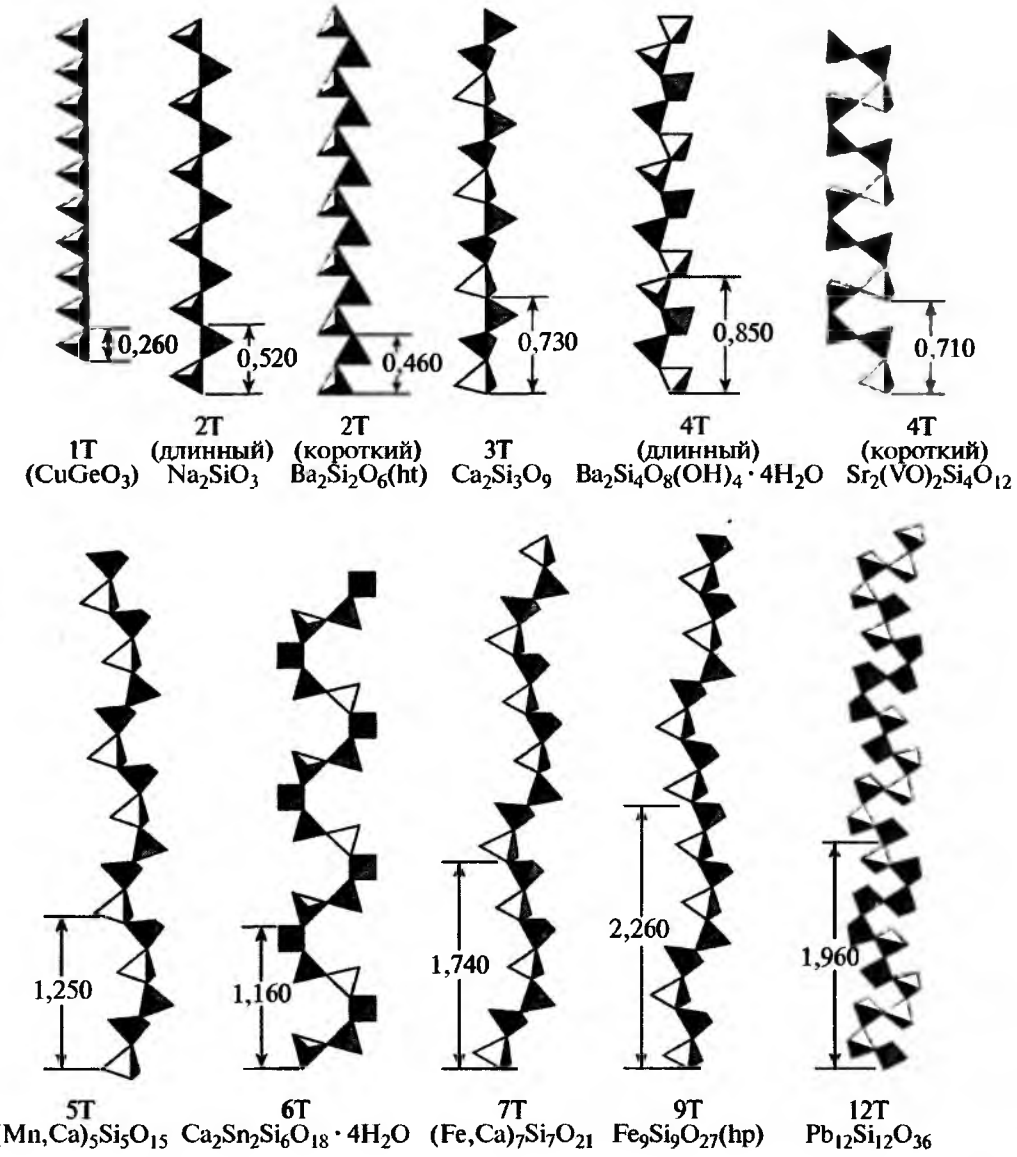


Рис. 9.6. Схематическое изображение и примеры различных цепочечных метасиликатов $\{SiO_3^{2-}\}_\infty$ с периодом повторяемости (в нм), соответствующим 1, 2,... , 7, 9 и 12 тетраэдрам (Т) (ht — высокотемпературная форма, hp — форма высокого давления)

ределяется повторяющимся фрагментом одинарной цепи (рис. 9.7). Наиболее распространены амфиболы, или асбесты, с двойными цепями $\{Si_4O_{11}^{6-}\}$, например тремолит $[Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$; его структура очень похожа на структуру диопсида (см. выше), но с удвоенным периодом вдоль оси *b*. Таким образом, волокнистая природа асбестов находит объяснение в их структуре (см. дополнение 9.4). Помимо этих хорошо изученных двойных цепей из тетраэдров $\{SiO_4\}$ известны примеры сложных цепей, состоящих из 3, 4 и даже 6 отдельных цепей. Они были найдены в нефрите (жаде) методом электронной микроскопии [50]. Такие структуры образуют мостик между пироксенами и амфиболами с одной стороны и слоистыми силикатами (см. следующий раздел) с другой.

Слоистые силикаты

Слоистые силикаты включают ряд наиболее известных и важных минералов, в том числе глины (каолинит (китайская глина), монтмориллонит (бентонит, валяльная глина) и вермикулит), слюды (мусковит, флогопит, биотит), а также хризотил (белый асбест), тальк, мыльный камень и пирофиллит. Физические и химические свойства этих минералов, благодаря которым они находят широкое применение в быту и на производстве уже в течение тысячелетий, можно напрямую связать с их кристаллической структурой. Простейшая структура слоистого силиката может быть построена или соединением параллельных метасиликатных цепей $\{Si_2O_6^{4-}\}$ (2Т) (рис. 9.6) или конденсацией в

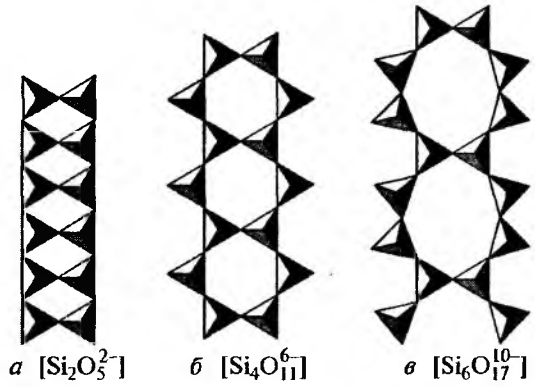


Рис. 9.7. Двойные цепи тетраэдров $\{SiO_4\}$: *а* — двойная цепь, основанная на структуре 1Т-метасиликата, стехиометрия $\{Si_2O_5^{2-}\}$, найдена в алюмосиликате силлиманите $[Al(AlSiO_5)]$; *б* — цепь $\{Si_4O_{11}^{6-}\}$, основанная на 2Т-метасиликате, встречается в амфиболах (см. текст); *в* — редкая двойная 3Т-цепь $\{Si_6O_{17}^{10-}\}$, найденная в ксонотлите $[Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2]$. Известны и более сложные двойные 3Т-, 4Т- и 6Т-цепи [44]

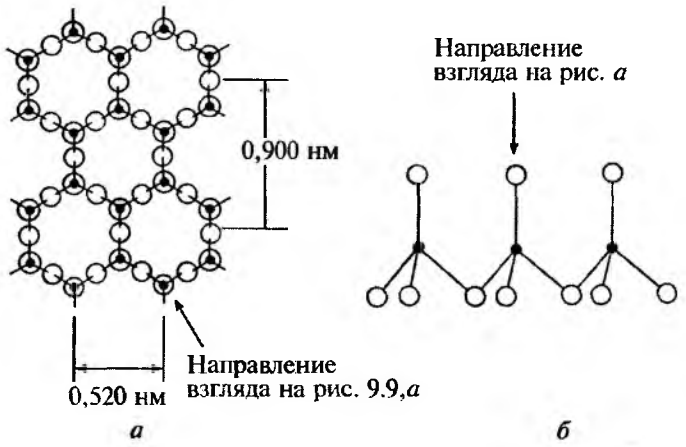


Рис. 9.8. Плоская сетка, образующаяся в результате двумерной конденсации колец из шести тетраэдров $\{SiO_4\}$, приводит к стехиометрии $\{Si_2O_5^{2-}\}$: *а* — вид вдоль направления связи Si–O; *б* — вид сбоку

слое фрагментов $\{Si_6O_{18}^{12-}\}$ (рис. 9.5), в результате чего образуется 6Т-сетка состава $\{Si_2O_5^{2-}\}$, в которой каждый тетраэдр обобществляет 3 или 4 атома О (на рис. 9.8 представлены вид сверху и вид сбоку). В действительности такая структура с плоским расположением атомов встречается чрезвычайно редко. Однако родственные гофрированные 6Т-сетки найдены в $M_2Si_2O_5$ (M = Li, Na, Ag, H) и в петалите ($LiAlSi_4O_{10}$, с. 75). Известны также более сложные сетки, содержащие не 6Т-циклы, а 4Т- и 8Т-циклы, или равное число 4Т-,6Т- и 8Т-циклов, или даже 4Т-, 6Т- и 12Т-циклы [24, 44].

Посредством объединения четвертого (апикального) атома О у пары тетраэдров (рис. 9.9,*а*) можно построить двойной слой. При этом стехиометрия соответствует формуле SiO_2, так как каждый атом О связан с двумя атомами Si, однако если половину частиц Si^{IV} заменить на Al^{III}, то получается состав $\{Al_2Si_2O_8^{2-}\}$, как в $Ca_2Al_2Si_2O_8$ и $Ba_2Al_2Si_2O_8$ (рис. 9.9,*б*). Другой способ образования двойных слоев состоит в чередовании слоев гиббсита $Al(OH)_3$ или брусита $Mg(OH)_2$ со слоями из кремнийкислородных тетраэдров, поскольку структура этих минералов по межатомным расстояниям подобна силикатной сетке. Таким образом получается глинистый минерал каолинит $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$, структура которого показана на рис. 9.10,*а* и 9.11,*а*. (Минерал получил свое название в 1867 г. от «kaolin» — искаженного китайского *kauling*, т.е. высокая гора, — название холма в 300 милях к северу от Гонконга, где была найдена эта китайская глина.)

Повторение этого процесса и по другую сторону слоя из атомов Al и O приводит к структуре пирофиллита $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$ (рис. 9.10,*б*, *в*). Замещение в каолините $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$ двух Al^{III} на три Mg^{II} дает родственный серпентину минерал хризотил $[Mg_3(OH)_4Si_2O_5]$, а аналогичное замещение в пирофиллите ведет к тальку $[Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}]$. Группу гиббсита иногда называют диоктаэдрической, а группу брусита — триоктаэдрической по числу занятых октаэдрических позиций в «несиликатном» слое.

На рис. 9.11 дано альтернативное представление структур. Необходимо внимательно изучить и сопоставить разные изображения, поскольку чем дольше их рассматривать, тем они становятся нагляднее и понятнее. Следует подчеркнуть, что приведенные формулы отвечают идеальным предельным составам и что Al^{III} и Mg^{II} могут замещаться другими подходящими по размеру катионами. Кроме того усложнение стехиометрии может быть связано с частичной заменой Si^{IV} на Al^{III} в тетраэдрических позициях, при этом возникают заряженные слои. В промежутках между такими слоями могут располагаться катионы M^{I} и M^{II} (как в слюдах) или гидратированные катионы (как в монтмориллоните). Еще один способ сохранения зарядового баланса — чередование алюмосиликатных слоев и положительно заряженных слоев $(Mg,Al)(OH)_2$ (как в хлорите). Все перечисленные варианты схематически представлены на рис. 9.12 и 9.13 и подробнее обсуждаются в следующих разделах.

Промышленное значение глинистых минералов рассматривается в дополнении 9.5.

Если 1/4 Si^{IV} в пирофиллите и тальке заменить на Al^{III}, а возникающий отрицательный заряд

Дополнение 9.4. Производство и применение асбестов

Волокнистые силикатные минералы, известные под общим названием «асбесты» (от греческого ασβεστος — неугасимый, неразрушимый), использовались и в Европе, и на Дальнем Востоке в течение тысячелетий. В Древнем Риме фитили священных светильников весталок сплетали из асбеста, а Карл Великий поразил своих гостей-варваров, бросив праздничную скатерть в огонь, откуда извлек ее несгоревшей и более чистой. Применение асбеста особенно увеличилось за последние 100 лет, в настоящее время он входит в состав более 3000 различных материалов и изделий. Такое широкое использование обусловлено следующими характеристиками асбеста: высокой прочностью на разрыв, гибкостью, устойчивостью к нагреванию и открытому пламени, а также к действию кислот и оснований, хорошими теплоизоляционными свойствами и низкой стоимостью.

Асбесты относятся к двум большим группам породообразующих минералов — серпентинам и амфиболам. Хризотил, или белый асбест, $[Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4]$, — единственный представитель слоистых силикатов группы серпентина (с. 330), но он является самым распространенным видом асбеста и на его долю приходится 98% мировой добычи. В группу амфиболов входят голубой минерал крокидолит $[Na_2Fe_3^{II}Fe_2^{III}Si_8O_{22}(OH)_2]$ (< 1% мировой добычи) и серо-коричневый минерал антофиллит $[(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2]$ (< 1%). Годовая добыча в 1989 г. составила 4,3 млн т, максимум в 5 млн т был достигнут в 1979 г. [51]. Основные добывающие страны — Россия (55%), Канада (20%), ЮАР (4,7%) и Зимбабве, Китай, Италия, Бразилия (3–4% каждая).

Примерно 2/3 добываемого хризотила идет на производство асбестоцемента (содержит ~12,5% асбеста), из которого делают волнистые и плоские кровельные материалы, напорные трубы и многие другие износоупорные, устойчивые к атмосферным влияниям, долговечные изделия. Примерно 8% асбеста используют в производстве асбестовой бумаги и ~7% — в производстве виниловой плитки для пола. Асбест также входит в состав материалов для тормозных колодок, накладок сцепления и других фрикционных изделий. Длинноволокнистый хризотил (с длиной волокон > 20 мм) идет на изготовление несгораемых текстильных изделий и жаропрочного теплоизоляционного материала.

Продолжительное воздействие взвешенной в воздухе асбестовой пыли очень опасно, поэтому большую тревогу вызвало распространение асбестоза (доброкачественных образований в тканях легких) и карциномы легких среди рабочих асбестовой промышленности. К сожалению, эти болезни имеют длительный латентный период (обычно 20–30 лет). В настоящее время во многих странах приняты серьезные меры предосторожности и уровень заболеваемости заметно снижается. По общему (однако не единодушному) мнению преобладающий белый асбест (хризотил) не связан с заболеваемостью асбестозом и карциномой; по-видимому, основную (если не исключительную) роль играют голубой крокидолит и коричневый антофиллит. Развитие асбестоза зависит от длительности воздействия, поэтому лучшая мера предосторожности состоит в сокращении времени пребывания рабочих в асбестовой пыли в местах добычи и переработки минерала.

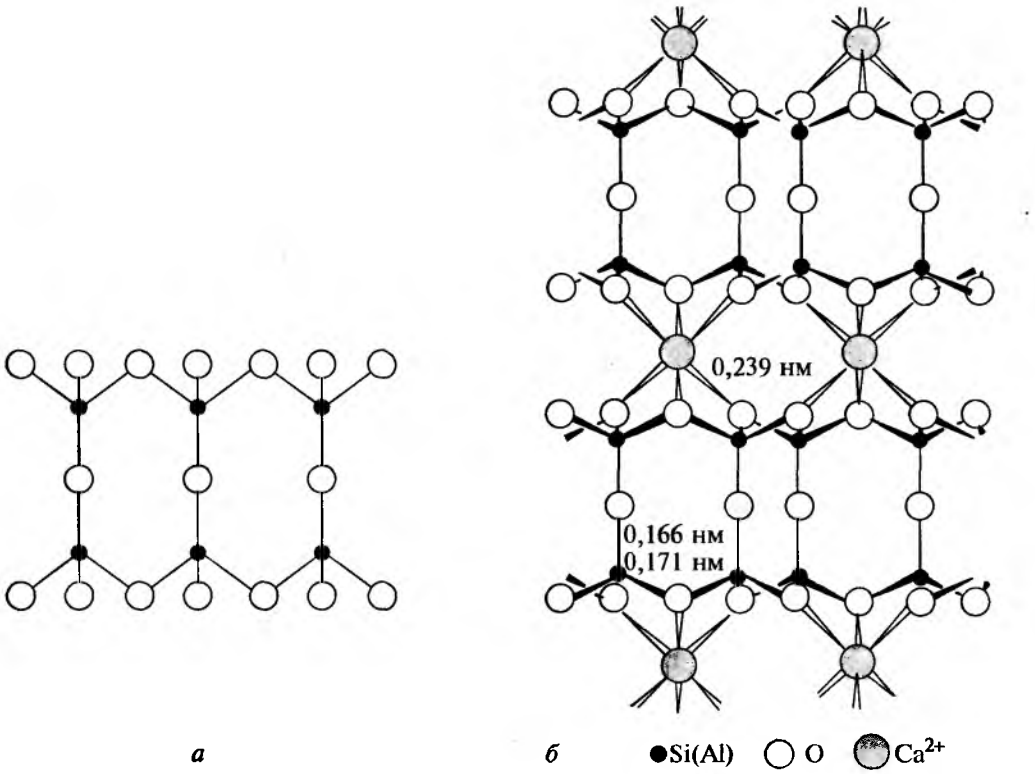
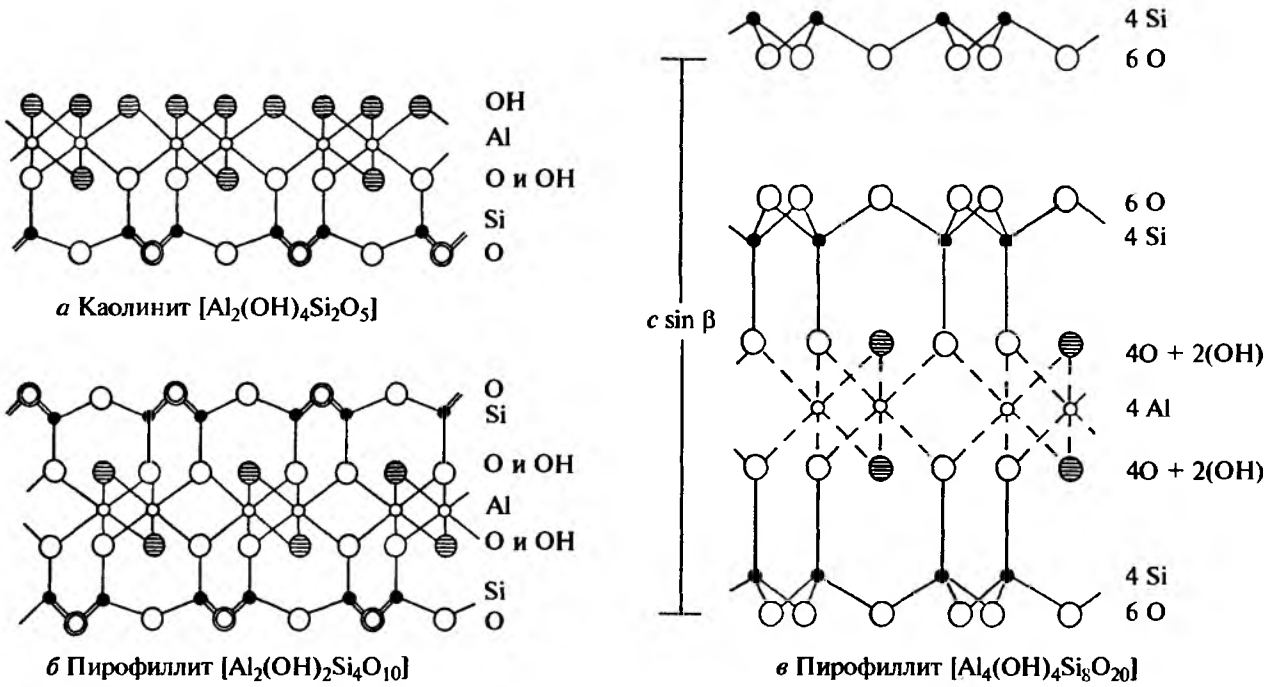


Рис. 9.9. Двойной слой с формулой $\{Al_2Si_2O_8^{2-}\}$ (вид сбоку), образованный объединением четвертого (апикального) атома O на рис. 9.8,*б*; позиции, отмеченные ●, заняты поровну атомами Al и Si (*а*). Структура $Ca_2Al_2Si_2O_8$, возникающая при внедрении 6-координированных ионов Ca^{II} между двойными слоями, показанными на рис. *а* (*б*)



а Каолинит $[Al_2(OH)_4Si_2O_5]$

б Пирофиллит $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$

в Пирофиллит $[Al_4(OH)_4Si_8O_{20}]$

Рис. 9.10. Схематическое изображение структуры каолинита (вид сбоку), тетраэдры $\{SiO_3O\}$ (снизу) объединяют атомы O с $\{Al(OH)_2O\}$, образуя слой с общей формулой $[Al(OH)_4Si_2O_5]$. Двойные линии и двойные кружки в тетраэдрах обозначают связи к двум атомам O (1 спереди и 1 сзади) (*а*). Аналогичное изображение структуры пирофиллита, тетраэдры $\{SiO_3O\}$ расположены над и под слоем $\{Al(OH)O_2\}$, в результате образуется слой с общей формулой $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$ (*б*). Альтернативное представление пирофиллита, показывающее стехиометрию каждого слоя (*в*)

компенсировать ионами K^I, получается структура слюды:

пирофиллит $[Al_2(OH)_2Si_4O_{10}]$ ⟶

$[KAl_2(OH)_2(Si_3AlO_{10})]$ мусковит (белая слюда)

тальк $[Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}]$ ⟶

$[KMg_3(OH)_2(Si_3AlO_{10})]$ флогопит

Группы OH могут быть частично заменены на F, частичное замещение во флогопите Mg^{II} на Fe^{II} дает биотит (черную слюду) $[K(Mg,Fe^{II})_3(OH,F)_2 \cdot (Si_3AlO_{10})]$. Присутствие ионов K^I между слоями делает слюду заметно тверже, чем пирофиллит и тальк, однако слоистая структура слюды проявляется в скалывании параллельно слоям. При дальнейшем (вплоть до 1/2) замещении Si на Al зарядовый баланс может быть поддержан ионами Ca^{II} с более высоким зарядом, в результате получается хрупкая слюда маргарит $[CaAl_2(OH)_2(Si_2Al_2O_{10})]$, которая даже тверже мусковита.

Другая группа минералов (монтмориллониты) возникает, если не заменять Si^{IV} на Al^{III}, как во флогопите, а проводить частичное замещение Al^{III} в октаэдрических позициях на Mg^{II} (но не полностью, как в тальке). Частичный отрицательный заряд на формульную единицу компенсируется внедрением между слоями гидратированных ионов M^I или M^{II}. Такая структура обусловливает набухаемость, способность к катионному обмену и тиксотропные свойства этих минералов (см. дополнение 9.5). Формулу типичного натриевого монтмориллонита можно записать как $Na_{0,33}[Mg_{0,33}Al_{1,67}(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot nH_2O$, более общая формула — $M_x[(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot \cdot nH_2O$, где M = H, Na, K, 1/2Mg или 1/2Ca. Одновременное разновалентное замещение в октаэдрических и тетраэдрических позициях в тальке приводит к вермикулитам с типичной формулой

$$[Mg_{0,32}(H_2O)_{4,32}]^{0,64+} +$$

$$[(Mg_{2,36}Al_{0,16}Fe^{III}_{0,48})(OH)_2(Si_{2,72}Al_{1,20}O_{10})]^{0,64-}$$

всего 3,00

При нагревании эти минералы в значительной степени дегидратируются, образуя червеобразные столбики (латинское *vermiculus* означает маленький червяк). Получающееся легкое пористое вещество используют как уплотняющий и изоляционный материал. Взаимосвязи между различными слоистыми силикатами (с идеальными формулами) суммированы в табл. 9.10 (с. 336).

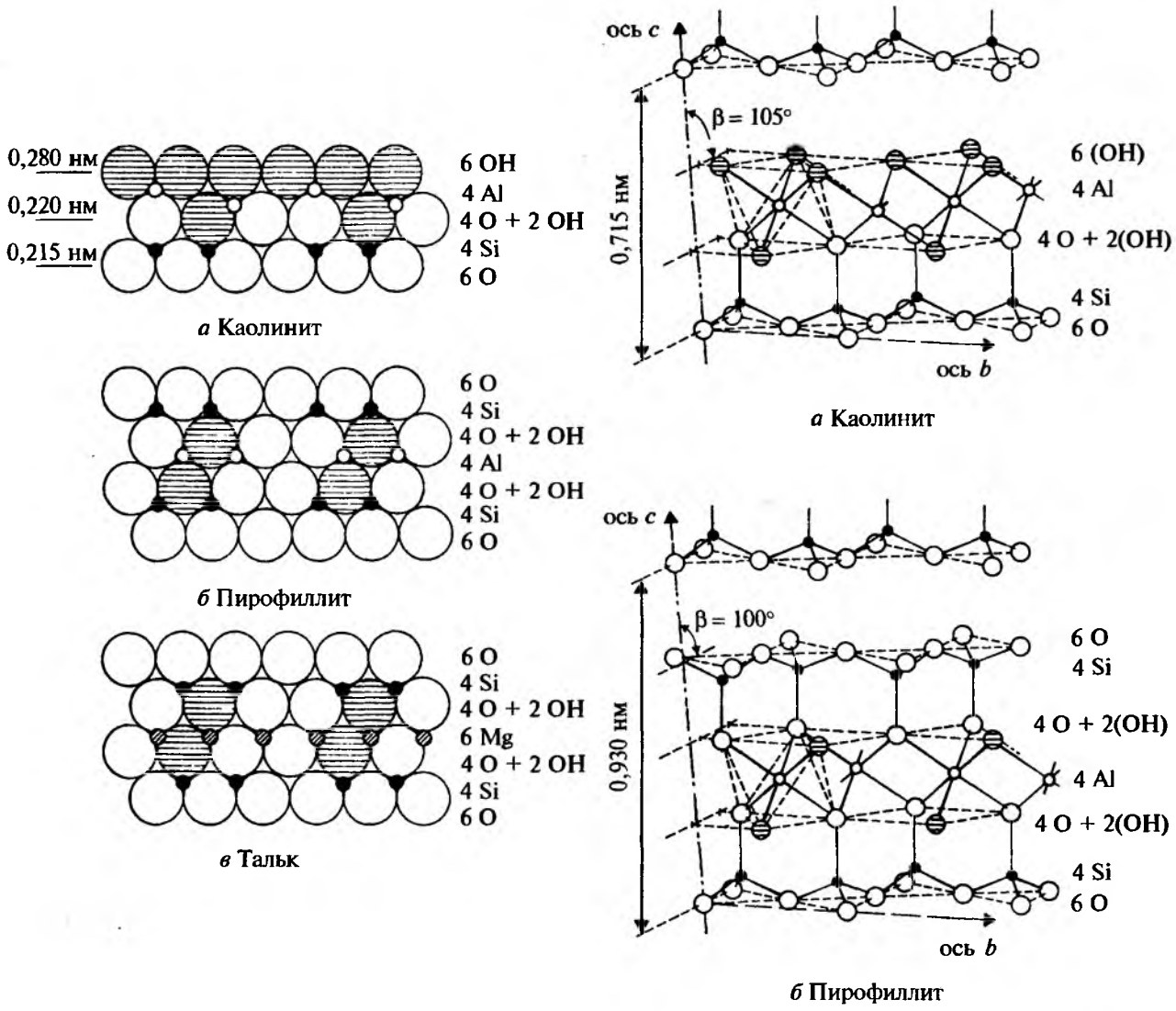


Рис. 9.11. Альтернативные представления слоистых структур: *а* — каолинит; *б* — пирофиллит; *в* — тальк. [Emeléus H.J., Anderson J.S., 1960; Mason B., Berry L.G., 1968]

Каркасные силикаты

Структурная сложность каркасных алюмосиликатов не позволяет детально рассмотреть их в данной книге, однако многие из них имеют огромное практическое значение. К этому типу относятся полевые шпаты (наиболее распространенные минералы, составляющие ~60% земной коры), цеолиты (находят широкое применение как молекулярные сита, осушители, ионообменники, мягчители воды) и ультрамарины, которые, как следует из их названия, часто имеют насыщенный синий цвет. Все они построены из тетраэдров SiO_4, в которых каждый атом O относится к двум тетраэдрам (как в разных формах SiO_2), однако до половины атомов Si заменено на Al, что требует введения дополнительных катионов для сохранения зарядового баланса.

Большинство полевых шпатов по химическому составу относятся к тройной системе $NaAlSi_3O_8$–$KAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$. Фазовая диаграмма системы и названия соответствующих минеральных фаз представлены на рис. 9.14. Особенно примечателен непрерывный ряд плагиоклазов, в которых Na^{I} (0,102 нм) в октаэдрических позициях замещается на Ca^{II} (0,100 нм), а зарядовый баланс поддерживается одновременным замещением Si^{IV} в тетраэдрических позициях на Al^{III}. Ион K^{I} (0,138 нм) слишком велик, чтобы заменить ион Ca^{II}, поэтому получается двухфазная система, хотя ортоклаз образует непрерывный ряд твердых растворов с бариевым полевым шпатом цельзианом [$BaAl_2Si_2O_8$]

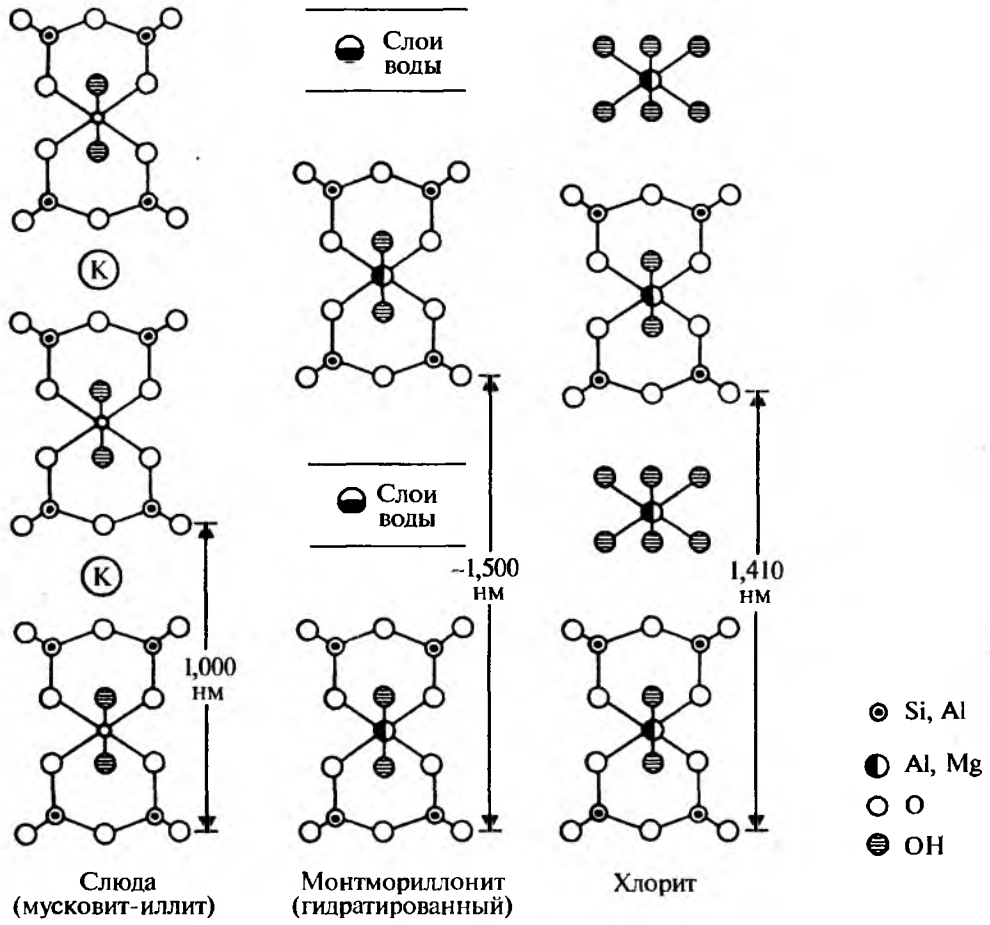


Рис. 9.12. Схематическое изображение структур слюды мусковита $[K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4]$, гидратированного монтмориллонита $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4] \cdot xH_2O$ и хлорита $[Mg_{10}Al_2(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_{16}]$ (см. текст)

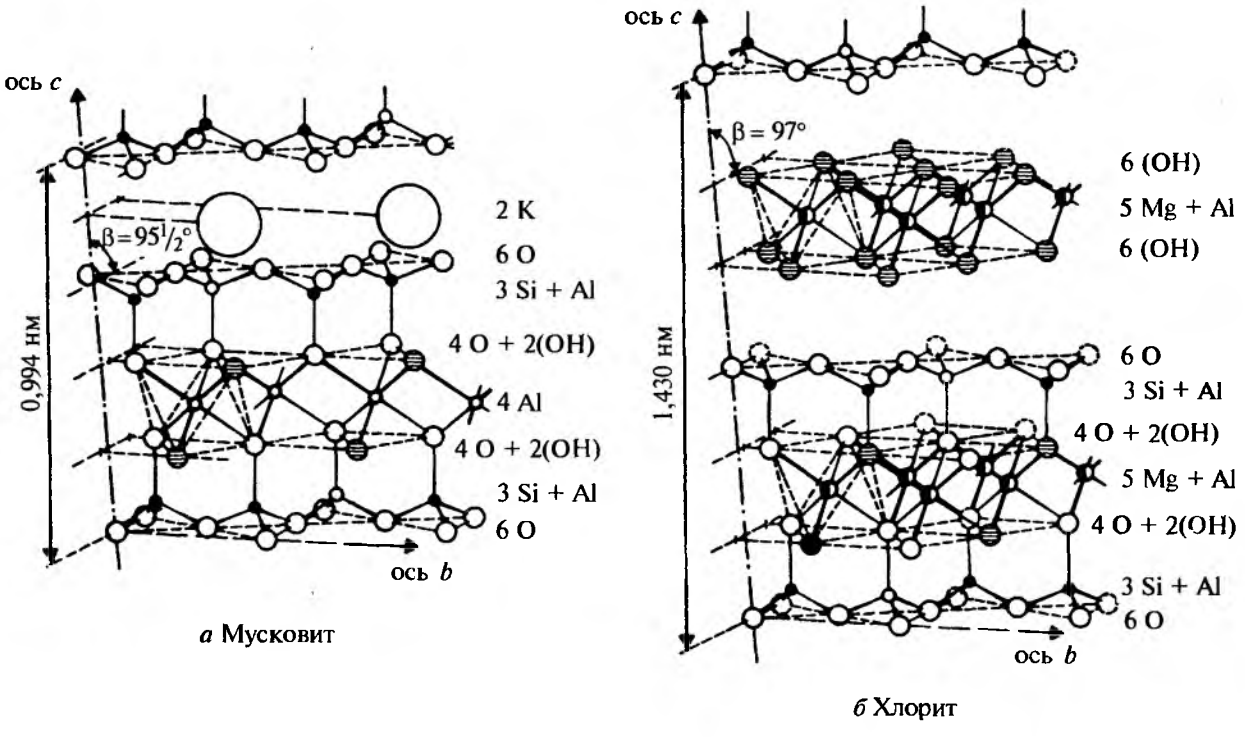


Рис. 9.13. Альтернативное представление структур мусковита и хлорита (Mason B., Berry L.G. [43])

Дополнение 9.5. Глинистые минералы и родственные алюмосиликаты [1, 52]

Глины представляют собой один из важнейших компонентов почвы, которой мы обязаны своим выживанием, и в то же время они служат сырьем для целого ряда древнейших и важнейших предметов, производимых руками человека: гончарных изделий, кирпича, изразцов и т.д. Глины образуются путем выветривания и разрушения вулканических пород и обычно существуют в виде очень мелких частичек. Так, каолинит образуется в виде гексагональных пластинок с ребром ~0,1–3 мкм при выветривании щелочного полевого шпата:

$$2[KAlSi_3O_8] + CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{схема}]{\text{идеализированная}} [Al_2(OH)_4Si_2O_5] + 4SiO_2 + K_2CO_3$$

При смешивании с водой глина становится мягкой и пластичной, из нее можно формовать изделия; после высыхания при ~100 °С глина становится твердой и хрупкой. Дальнейшее нагревание приводит к удалению кристаллизационной воды (~500 °С) и окислению всех углеродистых компонентов и Fe^{II} (600–900 °С). Выше 950 °С начинает образовываться муллит ($Al_6Si_2O_{13}$) и стеклообразные фазы. Обычная глина добывается в огромных количествах (28 млн т в 1991 г. только в США) и используется в основном для производства кирпича (12 млн т), портландцемента (10 млн т) и бетона (2,4 млн т), а также в качестве наполнителя и аппретуры при производстве бумаги (3,7 млн т).

Особую ценность представляет собой каолин (китайская глина), состоящий в основном из каолинита, поскольку он почти не содержит примеси железа и потому бесцветный. Мировая добыча в 1991 г. составила 24,7 млн т (США 39%, Великобритания 13%, Колумбия, Корея и СССР примерно по 7%). В США более половины добываемого каолина используется в бумагоделательной промышленности, в 1991 г. лишь 130 тыс. т пошло на фарфор, фаянс и керамику, которые в настоящее время обычно делают из пластичной (комовой) глины — особенно тонкодисперсного высокопластичного материала, состоящего в основном из каолинита с добавками слюды и кварца. В США ежегодно перерабатывается около 800 тыс. т комовой глины при изготовлении посуды, керамической плитки для стен и пола, сантехнических изделий и электротехнического фарфора.

Сукновальная (валяльная) глина представляет собой монтмориллонит, в котором основным способным к обмену катионом является кальций. Монтмориллонит имеет большую сорбционную емкость (поверхностную и объемную) и высокую способность к ионному обмену, поэтому его можно превратить в натриевую форму (бентонит). Номенклатура строго не установлена, и в США волокнистый гидратированный магниевый алюмосиликат аттапульгит также называют валяльной глиной. Мировая добыча в 1991 г. составила 4 млн т (США 68%, Германия 19%, Великобритания 5%). Из добываемых в США 2,74 млн т две трети было использовано в производстве бытовых сорбентов для содержания домашних животных и ~1/8 часть для сорбции нефтепродуктов и смазочных веществ.

Бентонит (натриевый монтмориллонит) широко используется в виде бурового раствора, что связано с поразительными тиксотропными свойствами его водных суспензий. Так, замена в монтмориллоните Ca на Na значительно увеличивает его способность набухать в одном направлении за счет обратимого поглощения воды. При этом частички глины эффективно расщепляются, что приводит к разделению чешуек и образованию очень высокодисперсной суспензии. Пластинчатые частички (чешуйки) несут отрицательный заряд на плоской поверхности и положительный на ребрах, поэтому даже в суспензиях с низким содержанием твердой фазы частички ориентируются так (+ к –), что образуется студнеобразная масса, или гель. Однако при механическом воздействии слабые электрические связи разрушаются и суспензия становится жидкостью, вязкость которой падает с усилением воздействия. Это обратимое свойство называется тиксотропией, оно широко используется в различных областях инженерии, при бурении скважин и в производстве нерастекающихся красок. Благодаря своей пластичности бентонит используется в строительных растворах, замазках, клеях, формовочных смесях и для окатывания железной руды. Мировая добыча составила в 1991 г. 9,3 млн т (США 37%, СССР 26%, Греция 11%).

Слюды присутствуют как позднемагматические минералы в вулканических породах. Обычно это кристаллы с длиной ребер 1–5 мм, но в пегматитах (с. 111) встречаются значительно более крупные (и более ценные) кристаллы. Применение мусковита основано на его совершенной спайности по базальной плоскости, прочности, упругости, прозрачности, высоком качестве как электроизолятора, химической инертности и термической устойчивости до 500 °С. Флогопит (магниевая слюда) используется в меньшей степени за исключением тех случаев, когда необходима устойчивость до 850–1000 °С. Листовая слюда используется для смотровых окон в печах, как электроизоляционный материал (в конденсаторах, нагревательных элементах и т.п.) и в электровакуумных приборах. Молотая слюда применяется в качестве наполнителя резин и пластиков, как электротехнический изоляционный материал, в производстве блестящих красок и т.д. Мировая добыча слюды (без Китая) в 1974 г. составила ~240 тыс. т (США 53%, Индия 20%, СССР 17%).

Тальк в отличие от слюд содержит электрически нейтральные слои без промежуточных слоев катионов. Он ценен из-за своей мягкости, гладкости и свойств твердой смазки, а также белизны, химической инертности и слоистой структуры. Тальк в основном используется в производстве керамики, инсектицидов, красок и бумаги. Наиболее известное применение в косметике и парфюмерии покрывает только 3% от ежегодной мировой добычи, которая составляет ~5 млн т. Половина приходится на Японию и США, среди остальных крупных производителей Корея, бывший СССР, Франция и Китай. Тальк и его более плотная массивная форма мыльный камень, или стеатит, очень широко распространены по всему миру, их добыча ведется во многих странах как в открытых, так и в подземных выработках.

Таблица 9.10. Структуры слоистых силикатов (идеальные формы) [44]

Диоктаэдрические (слои типа гиббсита)	Триоктаэдрические (слои типа брусита)
Двухслойные структуры	
Каолинит, накрит, диккит $[Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})]$	Антигорит (листоватый серпентин) $[Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})]$
Галлуазит $[Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})]$	Хризотил (волокнистый серпентин) $[Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})]$
Трехслойные структуры	
Пирофиллит $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})]$	Тальк $(Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})]$
Монтмориллонит $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot xH_2O$ [а]	Вермикуллит $[Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})] \cdot xH_2O$ [б]
Мусковит (слюда) $[KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$	Флогопит (слюда) $[KMg_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$
Маргарит (хрупкая слюда) $[CaAl_2(OH)_2(Al_2Si_2O_{10})]$	Клинтонит $[CaMg_3(OH)_2(Al_2Si_2O_{10})]$
	Хлорит $[Mg_5Al(OH)_8(AlSi_3O_{10})]$ [в]

[а] С частичным замещением октаэдрического Al на Mg и с адсорбированными катионами.
[б] С частичным замещением октаэдрического Mg на Al и с адсорбированными катионами.
[в] Эта структура представляет собой правильное чередование талькоподобных и бруситоподобных слоев.

(Ba^{II} 0,136 нм). Аналогично большинство щелочных полевых шпатов не гомогенны, а содержат отдельные фазы (одна обогащена калием, другая — натрием), если только кристаллизация не осуществлялась быстро из твердых растворов при высоких температурах (выше 600 °C). Полевые шпаты обладают немного сжатым алюмосиликатным каркасом, в котором присутствуют большие пустоты, в них размещаются ионы M^I или M^{II} с разным координационным окружением [43]. Меньшие по размеру катионы, которые обычны в цепочечных и слоистых силикатах (например, Li^I, Mg^{II}, Fe^{II}), не встречаются в полевых шпатах в качестве основных компонентов; возможно, причина в том, что они не соответствуют пустотам по размеру.

В процессах образования полевых шпатов важную роль играет давление. При достаточно больших давлениях Al стремится увеличить координационное число с 4 до 6 с соответствующим разрушением кристаллической решетки[5]. Например:

$$\underset{\text{альбит (полевой шпат)}}{NaAl_tSi_3O_8} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{жадеит (пироксен)}}{NaAl_oSi_2O_6} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}$$

$$\underset{\text{альбит}}{NaAl_tSi_3O_8} + \underset{\text{нефелин}}{NaAl_tSiO_4} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{жадеит}}{2NaAl_oSi_2O_6}$$

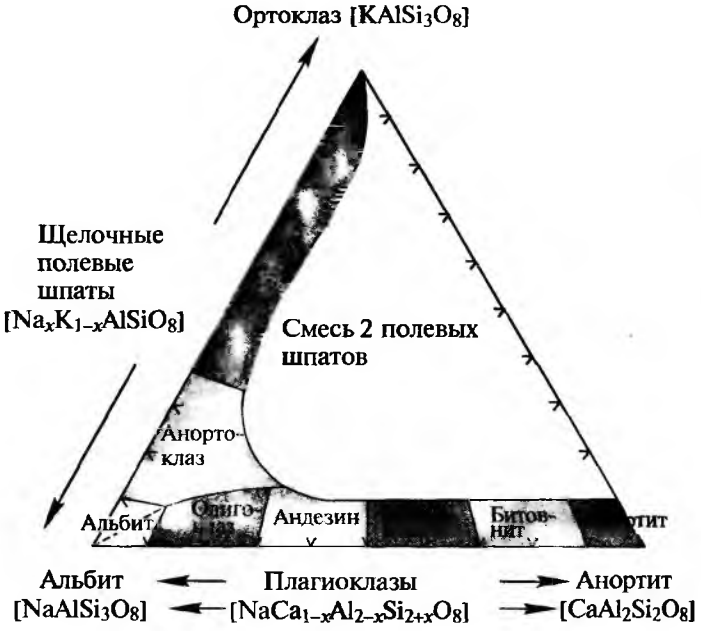


Рис. 9.14. Тройная фазовая диаграмма для полевых шпатов. Точное положение фазовых границ зависит от температуры

$$\underset{\text{анортит (полевой шпат)}}{3Ca(Al_t)_2Si_2O_8} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{гроссуляр (Ca-гранат)}}{Ca_3(Al_o)_2(SiO_4)_3} + \underset{\text{кианит}}{2(Al_o)_2SiO_5} + \underset{\text{кварц}}{SiO_2}$$

[5] Разумеется, некоторые соединения с октаэдрически координированным Al устойчивы при нормальном давлении, например Al_2O_3, $Al(OH)_3$, шпинели типа $MgAl_2O_4$. Намного более высокое давление необходимо для превращения 4-координированного Si в 6-координированный (с. 323).

$$\underset{\text{анортит}}{Ca(Al_t)_2Si_2O_8} + \underset{\text{гейленит}}{Ca_2(Al_t)_2SiO_7} + \underset{\text{волластонит}}{3CaSiO_3} \xrightarrow{\text{давление}} \underset{\text{гроссуляр}}{2Ca_3(Al_o)_2(SiO_4)_3}$$

Такие реакции, в результате которых исчезают полевые шпаты группы плагиоклаза, могут обусловливать существование поверхности Мохоровичича между земной корой и мантией: кора и мантия аналогичны по составу, однако верхние породы, образующие земную кору, входят в группу габбро (оливин, пироксен, плагиоклаз), в то время как глубже расположенные породы мантии включают гранаты (из эклогитовой фации), пироксен с высоким содержанием Al и кварц. Однако не все геохимики разделяют эту точку зрения.

В отличие от полевых шпатов для цеолитов характерен намного более открытый алюмосиликатный каркас. Это позволяет им включать в свою структуру нежестко связанные молекулы воды или другие небольшие молекулы. Название «цеолит» было придумано минералогом А. Кронстедтом в 1756 г. (от греческого ζειν — кипеть и λιθος — камень), потому что казалось, что минерал вскипает при нагревании в пламени паяльной горелки. Для структур цеолитов характерно присутствие туннелей или системы взаимосвязанных полостей; они могут соединяться в одном направлении, давая волокнистые кристаллы, или чаще в двух или трех направлениях, давая слоистые и трехмерные каркасные структуры соответственно. На рис. 9.15,*а* изображено строение полости, образованной из 24 тетраэдров $\{SiO_4\}$, а на рис. 9.15,*б* показано, как можно удобно представить ее в виде кубооктаэдра, образованного позициями атомов Si. Встречаются полости и в форме других полиэдров. Они объединяются в трех направлениях и образуют алюмосиликатный каркас. На рис. 9.15,*в* показана типичная структура синтетического цеолита «Linde A», который имеет формулу $[Na_{12}(Al_{12}Si_{12}O_{48})] \cdot 27H_2O$ [53]. Другое строение полостей найдено в цеолитах фожазит (идеализированная формула $[NaCa_{0,5}(Al_2Si_5O_{14})] \cdot 10H_2O$) и шабазит $[Ca(Al_2Si_4)O_{12}] \cdot 6H_2O$. Данная область в настоящее время вызывает огромный интерес, поскольку открываются перспективы синтеза структур с заранее заданными размерами полостей, туннелей и пор на атомном уровне [54]. С помощью соответствующих устройств такие молекулярные сита можно использовать для селективного удаления молекул воды или других малых молекул, для разделения нормальных и разветвленных парафинов, для получения высокодисперсных металлических катализаторов и для проведения специфических химических реакций, зависящих от геометрических размеров реагентов [55]. В промышленности цеолиты получают кристаллизацией водных гелей смешанных щелочных силикатов и алюминатов при 60–100 °C. Цеолит А широко используется как основа моющих средств вместо триполифосфата натрия (с. 491).

Последняя группа каркасных алюмосиликатов — ультрамарины, в которых атомы Al и Si чередуются в вершинах полиэдров, показанных на рис. 9.15,*а*, *б*; кроме того, они содержат в значительной концентрации анионы типа Cl^-, SO_4^{2-}, S_2^{2-}. Обычно эти минералы безводны, как полевые шпаты, в отличие от более открытых цеолитов. Примерами могут служить содалит $[Na_8Cl_2(Al_6Si_6O_{24})]$, нозелит (нозеан) $[Na_8(SO_4)(Al_6Si_6O_{24})]$ и ультрамарин $[Na_8(S_2)(Al_6Si_6O_{24})]$. Содалит бесцветен, если дополнительные анионы включают только Cl^-, частичное замещение Cl^- на S_2^{2-} ведет к ярко-синему

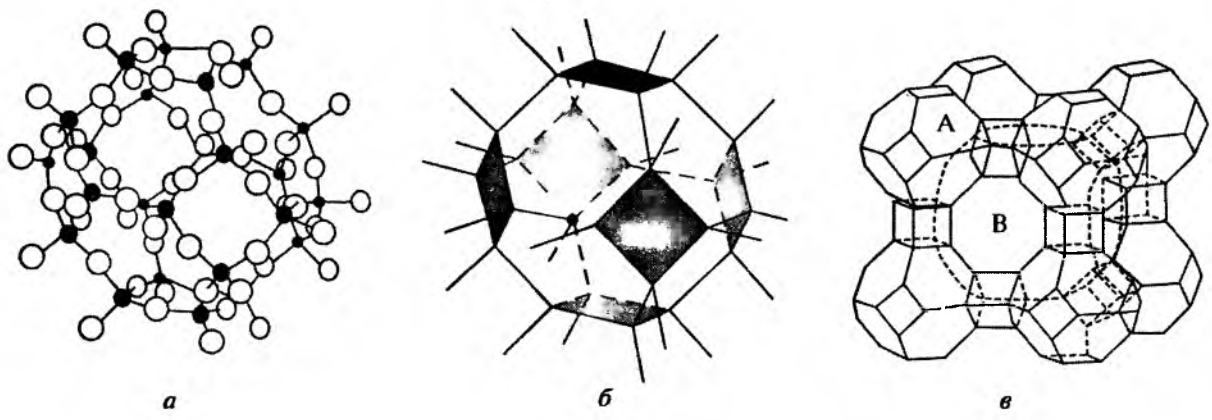


Рис. 9.15. 24 тетраэдра $\{SiO_4\}$, сочлененных вершинами, образуют каркас полости в форме усеченного кубооктаэдра (*а*); традиционное изображение полиэдра с рис. *а* (*б*); пространственное расположение полиэдров А, образующее большую по размеру полость В (*в*)

минералу ляпис-лазури. Дальнейшее замещение дает ультрамарин, который в настоящее время получают синтетически как синий краситель для масляных красок и фарфора, а также как добавку для подсинивания (для удаления желтых пятен на ткани, в производстве бумаги и т.д.)[6]. Цвет обусловлен присутствием сульфидных радикал-анионов S_2^- и S_3^- и меняется от зеленого к синему при увеличении отношения S_3^-/S_2^-; в красном ультрамарине могут преобладать нейтральные молекулы S_4, но S_3^- и S_2^- также присутствуют [56].

9.3.6. Другие неорганические соединения кремния

В этом разделе кратко рассматриваются соединения, где Si связан с элементами, отличными от водорода, галогенов или кислорода, в частности соединения кремния с серой, азотом или фосфором. Кремний горит в парах серы при 100 °C с образованием SiS_2, который может сублимироваться в токе N_2 и давать длинные белые гибкие, асбестоподобные волокна (т. пл. 1090 °C, температура сублимации 1250 °C). Структура SiS_2 образована бесконечными цепями из сочлененных по ребрам тетраэдров (как в W-кремнии, с. 324), при высоких температуре и давлении она переходит в кристобалитоподобную модификацию (с тетраэдрами, сочлененными через вершины). Однако такой структурной сложности, какая характерна для SiO_2, SiS_2 не демонстрирует. Дисульфид кремния быстро гидролизуется до SiO_2 и H_2S и взаимодействует с жидким аммиаком с образованием имида (реакция протекает до конца):

$$SiS_2 + 4NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 2NH_4SH$$

Сульфиды Na, Mg, Al и Fe превращают SiS_2 в тиосиликаты металлов, а этанол дает «этилсиликат» $Si(OEt)_4$ и H_2S[7]. Летучие тиогалогениды были получены по реакции SiX_4 с H_2S при температуре красного каления; например, из $SiCl_4$ получаются $S(SiCl_3)_2$, циклический $Cl_2Si(\mu\text{-}S)_2SiCl_2$ и кристаллический $(SiSCl_2)_4$. Первое тиоцианатное производное кремния $RMe_2Si\text{–}SCN$, где $R = -C(SiMe_3)_2\{SiMe_2(OMe)\}$, было получено из соответствующего хлорида действием AgSCN; тиоцианат легче вступает в реакции сольволиза, чем его изотиоцианатный изомер $RMe_2Si\text{–}NCS$ [57].

Группировка Si=S была получена по реакции между твердым кремнием и H_2S при 1200 °C, при этом образуются мономерные молекулы SiS; эта «высокотемпературная» молекула может взаимодействовать с Cl_2 или HCl в аргоновой матрице с образованием мономерных молекул $S{=}SiCl_2$ и S=SiHCl [58]. Синтез устойчивых органосилантионов RR′Si=S был осуществлен благодаря дополнительному стабилизирующему влиянию внутримолекулярной координации через аминную группу; например, [(α-нафтил)(8-$Me_2\overline{NCH_2C_{10}H_8}$)$\overline{Si}$=S] был получен нагреванием соответствующего силана $RR'SiH_2$ с S_8; длина связи Si=S равна 0,2013 нм, что заметно меньше, чем длина обычной одинарной связи Si–S (0,216 нм) [59].

Из нитридов кремния наиболее интересен Si_3N_4; его получают или прямым взаимодействием простых веществ при температуре выше 1300 °C, или (более экономично) нагреванием SiO_2 и кокса в потоке смеси N_2 и H_2 при 1500 °C. Данное соединение особенно ценно для инженерии, так как чрезвычайно инертно и сохраняет свою прочность, форму и устойчивость к коррозии и износу даже при температуре выше 1000 °C [60]. Высокие твердость (9 по шкале Мооса), температура диссоциации (1900 °C при 1 атм) и плотность (3,185 г · $см^{-3}$) обусловлены компактной структурой, похожей на структуру фенакита ($Be_2Si_2O_4$, с. 327). Si_3N_4 — изолятор с удельным сопротивлением ~$6{,}6 \cdot 10^{10}$ Ом · см при комнатной температуре. Другой огнеупорный материал — Si_2N_2O, образующийся при нагревании смеси Si и

[6] Согласно Г. Реми, искусственное получение ультрамарина впервые было предложено И. Гёте в «Итальянском путешествии» (1786–1788 гг.), а осуществлено впервые Л. Гмелином в 1828 г. В последующие годы было предпринято его фабричное производство на мейссенских фарфоровых заводах. Он может быть получен прокаливанием каолина и серы с карбонатом натрия; с помощью различной обработки можно получать зеленый, красный, фиолетовый, а также глубокий синий цвета, которые напоминают интенсивно окрашенные частицы, получаемые в неводных растворах серы, селена и теллура (т. 2, с. 21, 111).

[7] $Si(OEt)_4$ — важный промышленный химикат, получаемый в количестве тысяч тонн действием EtOH на $SiCl_4$ (т. пл. –77 °C, т. кип. 168,5 °C, $d_{20} = 0{,}9346$ г · $см^{-3}$. Его использование основано на контролируемом гидролизе для производства кремнезема в виде связующего вещества или пленки. Он также служит источником SiO_2 без примесей металлов для использования в люминофорах флуоресцентных ламп и кинескопов. В частично гидролизованной форме он находит применение в качестве растворителя для красок, защитного покрытия для пористого камня и растворителя для цинксодержащего гальванического покрытия, устойчивого к коррозии. Известны и многие другие ортоэфиры $Si(OR)_4$, но они не имеют практического применения.

SiO_2 до 1450 °C в потоке аргона, содержащем 5% N_2. Его структура содержит гофрированные гексагональные сетки из чередующихся атомов Si и N, причем каждая сетка связана с соседними посредством нелинейных мостиков Si–O–Si. Таким образом, КЧ атомов Si равно 4, а КЧ атомов N — 3.

Летучие силиламины легко получить взаимодействием соответствующего галогенида с NH_3, RNH_2 или R_2NH в газовой фазе или в диэтиловом эфире (Et_2O), например:

$$3SiH_3Cl + 4NH_3 \longrightarrow N(SiH_3)_3 + 3NH_4Cl$$

$$SiH_3Br + 2Me_2NH \longrightarrow SiH_3NMe_2 + Me_2NH_2Br$$

$$4SiH_3I + 5N_2H_4 \longrightarrow (SiH_3)_2NN(SiH_3)_2 + 4N_2H_5I$$

Для получения замещенных по кремнию производных могут потребоваться реагенты, содержащие литий или натрий, например:

$$Me_3SiCl + NaN(SiMe_3)_2 \longrightarrow N(SiMe_3) + NaCl$$

$$Ph_3SiLi + R_2NH \longrightarrow Ph_3SiNR_2 + LiH$$

Такие соединения всегда содержат третичный атом N; устойчивые при комнатной температуре соединения, включающие фрагмент SiH–NH, неизвестны. В то же время синтезировано множество представителей ряда аналогичных циклических и полимерных структур, в том числе [*цикло*-{$Me_2SiN(SiMe_3)$}$_2$] и [*цикло*-$(Me_2SiNH)_4$]. Представляет интерес стереохимия атома N, чье координационное окружение часто имеет плоскую или приблизительно плоскую геометрию [61]. Так, плоскую геометрию атома N в $N(SiH_3)_3$ объясняют p_π–d_π-взаимодействием между свободной электронной парой атома N и вакантными d_π-орбиталями атомов Si, что схематически показано на рис. 9.16. В соответствии с этим трисилиламины являются значительно более слабыми лигандами, чем аналогичные третичные амины, а замещение одной или двух групп SiH_3 на CH_3 вновь увеличивает донорную силу молекул; например, $N(SiH_3)_3$ не образует аддукт с BH_3 даже при низких температурах; $MeN(SiH_3)_2$ образует аддукт 1 : 1 при –80 °C, но при нагревании аддукт разрушается; $Me_2N(SiH_3)$ дает подобный аддукт, который при комнатной температуре превращается в Me_2NBH_2 и SiH_4 (ср. с устойчивостью Me_3NBH_3, с. 162). Линейную структуру молекул H_3SiNCO и H_3SiNCS также объясняют p_π–d_π-взаимодействием атомов N и Si (N═Si).

Соединения с двойной связью Si=N были синтезированы лишь недавно. Первый устойчивый

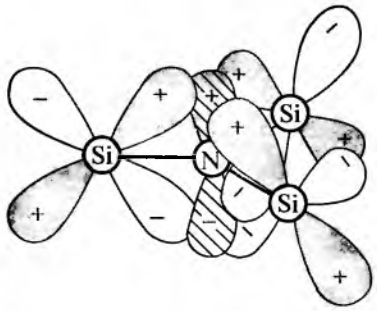
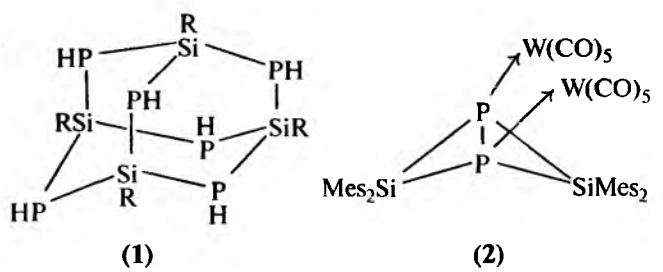


Рис. 9.16. Соответствие по симметрии p_π-орбиталей атома N и d_π-орбиталей трех атомов Si в плоском фрагменте {NSi_3} (например, $N(SiH_3)_3$)

силанимин $Bu^t_2Si{=}N{-}SiBu^t_3$ был получен в 1986 г., соединение представляет собой бледно-желтые кристаллы, которые плавятся с разложением при 85 °C [62]; характерные особенности в строении молекулы, а именно: короткое расстояние Si=N (0,1568 нм по сравнению с 0,1695 нм для Si–N) и почти линейная координация атома N (177,8 °C) — позволяют предположить частичную делокализацию электронов, подобную описанной выше. Соединение было получено по реакции азидосилана $Bu^t_2SiCl(N_3)$ с $NaSiBu^t_3$ в дибутиловом эфире (Bu_2O) при –78 °C. Родственное соединение $Pr^i_2Si{=}NR$ ($R = 2,4,6\text{-}Bu^t_3C_6H_2^-$) образует устойчивые оранжевые кристаллы с температурой плавления 98 °C [63].

В последнее время начали также появляться необычные соединения, содержащие Si и P. Например, производное тетрасилагексафосфаадамантана $[(Pr^iSi)_4(PH)_6]$ (**1**) было получено взаимодействием Pr^iSiCl_3 с $Li[Al(PH_2)_4]$ [64]. Кроме того реакция белого фосфора P_4 с тетрамезитилдисиленом $Mes_2Si{=}SiMes_2$ в толуоле при 40 °C дает $(Mes_2Si)_2P_2$ с выходом 87%; молекула этого бициклического соединения желтого цвета имеет строение «бабочки», причем атомы P сохраняют донорные свойства и могут участвовать в образовании таких аддуктов, как бис-$W(CO)_5$-комплекс (**2**) (P–P 0,2342 нм; Si–P 0,2244, 0,2267 нм; P–W 0,2560 нм; Si···Si 0,3244 нм; угол Si–P–Si 91,9°) [65]. Силафосфанам с высоким содержанием фосфора посвящен обзор [66]. Известны и силафосфены RR′Si=PAr [67].



(1) **(2)**

9.3.7. Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе (силиконы)

В настоящее время известно свыше 100 тысяч кремнийорганических соединений. Среди них силиконовые смазки, каучуки и смолы, которые стали важнейшими продуктами промышленного производства. Многие кремнийорганические соединения демонстрируют значительную термическую устойчивость и химическую инертность. Например, $SiPh_4$ можно перегонять на воздухе (т. кип. 428 °C); аналогичным образом ведут себя Ph_3SiCl (т. кип. 378 °C) и Ph_2SiCl_2 (т. кип. 305 °C). Свойства этих и многочисленных подобных соединений отражают прочность связи Si–C, которая сравнима с прочностью связи C–C (с. 319). Еще один пример — соединение SiC, напоминающее алмаз (с. 316). Способность кремния к катенации и образованию кратных связей также напоминает химию углерода, однако у кремния эти свойства выражены слабее, поэтому большинство работ в данной области выполнены относительно недавно (см. с. 319 и далее). Так, хотя в 1901 г. Ф. Киппинг предложил термин «силикон» для соединения Ph_2SiO, чтобы подчеркнуть сходство с формулой кетона бензофенона Ph_2CO, однако он указывал, что по химическим свойствам вещества не похожи и Ph_2SiO является полимером [68]. В настоящее время признано, что высокая термическая и химическая устойчивость силиконов обусловлена прочностью как связей Si–C, так и мостиков Si–O–Si. По химии кремнийорганических соединений написано много обзоров (см., например, [1, 2, 69–74]), поэтому в данной книге затронуты только некоторые особо интересные и практически значимые их особенности. Интересный класс кремнийорганических соединений представляют карбосиланы — соединения со скелетом из чередующихся атомов C и Si [75]. По строению они подразделяются на цепочечные, циклические и полициклические соединения; многие из них могут быть получены в количестве нескольких граммов и более посредством контролируемого термолиза или стандартных методов металлоорганического синтеза.

Неустойчивые интермедиаты (переходные состояния), содержащие связи Si=C, были известны с 1966 г. Их генерирование достигалось термическим, фотохимическим или даже химическим путем. Спустя десятилетие соединение $Me_2Si{=}CHMe$ было изолировано в низкотемпературной матрице [76], однако, несмотря на согласованные и хорошо спланированные исследования в течение многих лет, устойчивый силаэтен удалось синтезировать лишь в 1981 г. [77]. А. Брук с соавторами получил 2-адамантил-2-триметилсилокси-1,1-бис(триметилсилил)-1-силаэтен в виде очень слабо окрашенных желтых игольчатых кристаллов с точкой плавления 92 °C:

$$(Me_3Si)_3SiC(O)(C_{10}H_{15}) \xrightleftharpoons{\text{эфир, } h\nu} (Me_3Si)_2Si{=}C(OSiMe_3)(\text{адамантил})$$

Твердый силаэтен был устойчив при комнатной температуре в отсутствие воздуха и других реагентов, но в растворе он медленно превращался (в течение нескольких дней) в изомерный ацилсилан, который служил исходным веществом в синтезе. Строение силаэтена было подтверждено рентгеноструктурным анализом, были обнаружены короткая связь >Si=C< (0,1764 нм по сравнению с 0,187–0,191 нм для одинарной связи Si–C) и почти плоское расположение атомов заместителей, причем две плоскости слегка повернуты относительно друг друга (14,6°). Для повышения устойчивости силаэтенов использовали объемные заместители, но это условие не обязательное, по крайней мере в отношении атома Si, поскольку $Me_2Si{=}C(SiMe_3)(SiMeBu^t_2)$, получаемый в виде бесцветных кристаллов, устойчив при комнатной температуре (расстояние >Si=C< 0,1702 нм, Si–C 0,1890 нм, фрагмент $C_2Si{=}CSi_2$ плоский) [78]. Следует также вспомнить родственные гетероциклические соединения силабензол C_5SiH_6 [15] и силатолуол C_5H_5SiMe [16], молекулы которых имеют плоское строение.

Дисилаэтены, содержащие фрагмент >Si=Si<, могут быть выделены в виде термически устойчивых желтых или оранжевых кристаллов при условии, что заместители достаточно велики, чтобы предотвратить полимеризацию (например, мезитил, *трет*-бутил и т.д.) [79]. Первое из таких соединений — Si_2Mes_4 — удалось выделить в 1981 г. в результате фотолиза трисилана $SiMes_2(SiMe_3)_2$ [80]; это были оранжевые кристаллы с температурой плавления 176 °C. Расстояние Si=Si в нескольких таких соединениях составляет 0,214–0,216 нм, что на ~10% меньше, чем длина обычной одинарной связи Si–Si. Дисилаэтены химически очень реакционноспособны. Галогены и галогеноводороды дают продукты 1,2-присоединения, например $Mes_2Si(Cl)Si(Cl)Mes_2$, в то время как альдегиды и кетоны вступают в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с образованием 1,2,3-оксадисиленанов (1-окса-2,3-дисилациклобутанов) $\overline{OSi(Mes)_2Si(Mes)_2CHR}$. Контролируемое окисле-

ние приводит к 1,2-диоксетану $\overbrace{OSiR_2SiR_2O}$ в качестве основного продукта (80%) и 1,3-циклодисилоксану $\overbrace{OSiR_2OSiR_2}$ в качестве минорного продукта. Множество других новых гетероциклов было синтезировано с помощью контролируемых реакций дисилаэтенов с халькогенами, N_2O, P_4 и органическими нитро-, нитрозо-, азо- и азидосоединениями [81]. Комплексы переходных металлов могут давать η^2-аддукты с дисилаэтенами, например $[Pt(PR_3)_2(\eta^2\text{-}Si_2Mes_4)]$ [79, 82].

Еще одна область, вызывающая интерес исследователей, — синтез устойчивых производных гомоциклических полисиланов [83]. Примерами могут служить *цикло*-$(SiMe_2)_7$ [84], (*цикло*-Si_5Me_9)-$(SiMe_2)_n$-(*цикло*-Si_5Me_9) с $n = 2$–5 [85] и ряд новых полностью метилированных полициклических силанов, таких, как бесцветные кристаллические соединения бицикло[3.2.1]-Si_8Me_{14} (т. пл. 245 °C), бицикло[3.3.1]-Si_9Me_{16} (т. пл. ≥ 330 °C) и бицикло[4.4.0]-$Si_{10}Me_{18}$ (т. пл. 165 °C) [86]. Синтезированы также аналоги кубана и тетраэдрана. Так, посредством конденсации $Br_2RSiSiRBr_2$ или даже $RSiBr_3$ с натрием в толуоле при 90 °C в одну стадию с выходом 72% образуется кубан $(SiR)_8$ ($R = SiMe_2Bu^t$) в виде ярко-желтых чувствительных к воздуху кристаллов, устойчивых по крайней мере до 400 °C [87]. Синтез молекулярного тетрасилатетраэдрана был в конце концов осуществлен следующим остроумным способом ($R = SiBu^t_3$) [88]:

$$2SiH_2Cl_2 \xrightarrow{2NaR} 2RSiH_2Cl \xrightarrow{2Na} RSiH_2SiH_2R \longrightarrow RSiBr_2SiBr_2R$$

$$2RSiBr_2SiBr_2R + 4NaR \longrightarrow Si_4R_4 + 4RBr + 4NaBr$$

$Si_4(SiBu^t_3)_4$ образует кристаллы интенсивно-оранжевого цвета, они устойчивы к нагреванию, свету, воде и воздуху и не плавятся до 350 °C. Длины связей Si–Si в *клозо*-кластере Si_4 равны 0,232–0,234 нм, а внешние связи Si–Si немного длиннее — 0,235–0,237 нм (ср. с расстоянием Si–Si 0,23517 нм в кристаллическом кремнии). Можно также сравнить эту молекулу с *клозо*-анионом Si_4^{4-}, который присутствует в некоторых силицидах металлов (с. 318) и изоэлектронен молекуле P_4.

Существует три общих способа формирования связей Si–C. Наиболее удобным лабораторным методом для синтеза небольших количеств вещества служит реакция $SiCl_4$ с литийорганическим, магнийорганическим (реактив Гриньяра) или алюминийорганическим соединением. Другой привлекательный путь — гидросилилирование алкенов, т.е. каталитическое присоединение связи Si–H по двойной связи C=C; этот метод широко применим за исключением синтеза особенно важных метил- и фенилсиланов. В промышленности органосиланы получают прямой реакцией RX или ArX с жидкой подложкой из Si в присутствии ~10 вес.% металлической меди в качестве катализатора (ср. с прямым получением металлоорганических соединений Ge, Sn и Pb, с. 371). Метод был запатентован Е. Роховом в 1945 г. и обеспечил коммерческую основу современного производства силиконов [2, 69, 72].

$$2MeCl + Si \xrightarrow[\sim 300\ ^\circ C]{\text{порошок Cu}} Me_2SiCl_2 \text{ (выход 70\%)}$$

Побочные продукты включают $MeSiCl_3$ (12%), Me_3SiCl (5%), а также по 1–2% $SiCl_4$, $SiMe_4$, $MeSiHCl_2$ и т.д. Относительные выходы можно легко изменить, варьируя условия проведения реакции или добавляя HCl (который увеличивает выход $MeSiHCl_2$ и резко снижает выход Me_2SiCl_2). Реакция в целом экзотермическая, и тепло следует отводить от подложки. Для получения чистых индивидуальных продуктов необходимо тщательное фракционирование, поскольку температуры кипения этих соединений очень близки: Me_3SiCl 57,7 °C, Me_2SiCl_2 69,6 °C, $MeSiCl_3$ 66,4 °C. Смесь этилхлорсиланов или фенилхлорсиланов (или аналогичных бромпроизводных) можно получить таким же путем. Все подобные соединения являются подвижными летучими жидкостями (кроме Ph_3SiCl с т. пл. 89 °C и т. кип. 378 °C).

Многочисленные производные органосиланов получают по стандартным методикам органического синтеза [2, 69–75]. Органосиланы более реакционноспособны, чем их углеродные аналоги, особенно по отношению к гидролизу, аммонолизу и алкоголизу. При этом обычно происходит дальнейшая конденсация в циклические олигомеры или линейные полимеры, например:

$$Ph_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} Ph_2Si(OH)_2 \text{ белые кристаллы, т. пл. } \sim 132\ ^\circ C \text{ (с разлож.)}$$

$$\xrightarrow{>100\ ^\circ C} {}^1/_n(Ph_2SiO)_n + H_2O$$

$n = 3$(*цикло*), 4(*цикло*) или ∞

$$Me_2SiCl_2 \xrightarrow[-35\ ^\circ C]{NH_3} \{Me_2Si(NH_2)_2\} \longrightarrow \text{не выделен}$$

$$[\text{цикло-}(Me_2SiNH)_3] + [\text{цикло-}(Me_2SiNH)_4]$$

По экономическим и технологическим соображениям промышленное производство таких поли-

меров почти полностью ограничено метильными производными (в меньшей степени получают фенильные производные), поэтому наиболее подробно изучен гидролиз различных метилхлорсиланов. Гидролиз Me_3SiCl дает триметилсиланол — летучую жидкость с температурой кипения 99 °C; это соединение обладает значительно большей кислотностью, чем его аналог Bu^tOH, и может быть превращено в натриевую соль действием водного раствора NaOH (12 M). Реакция конденсации приводит к гексаметилдисилоксану, который имеет очень близкую температуру кипения (100,8 °C):

$$2Me_3SiCl \xrightarrow[(-2HCl)]{+H_2O} 2Me_3SiOH \xrightarrow{-H_2O} [O(SiMe_3)_2]$$

Гидролиз Me_2SiCl_2 обычно дает полимеры, однако при тщательном контролировании условий можно получить циклический диметилсилоксан $[(Me_2SiO)_n]$ ($n = 3, 4, 5, 6$). Линейные силоксаны также синтезировали гидролизом Me_2SiCl_2 в присутствии различных количеств Me_3SiCl в качестве «прерывателя» цепи, т.е. $[Me_3SiO(Me_2SiO)_xSiMe_3]$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$ и т.д.). Связывание цепочек между собой достигается гидролизом и конденсацией в присутствии $MeSiCl_3$, поскольку он образует третью связь Si–O в дополнение к двум, необходимым для полимеризации:

$$Me_3SiCl \xrightarrow{H_2O} Me_3Si{-}O{-} \text{ (концевая группа)}$$

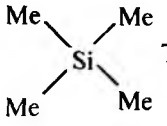
$$Me_2SiCl_2 \xrightarrow{H_2O} {-}O{-}SiMe_2{-}O{-}$$
(группа, образующая цепь)

$$MeSiCl_3 \xrightarrow{H_2O} MeSi(-O-)_3$$
(группы разветвления и мостиковые)

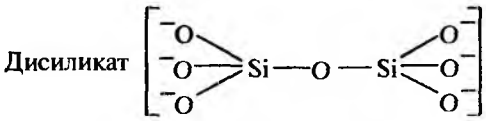
Поучительно провести сравнение с неорганическими силикатами, так как между этими рядами соединений наблюдается однозначное соответствие, причем метильные группы в силиконах отвечают формально изоэлектронные ионы O^- в силикатах. Это соответствие напоминает о существенном ковалентном вкладе в связи Si–O–Si. Однако аналогия не означает сходства структур в деталях, особенно в случае высокомолекулярных силиконов. Промышленное производство силиконов обсуждается в дополнении 9.6.

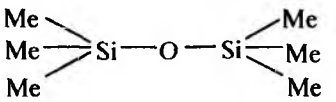
Хотя силоксаны и силиконы обычно считают нереакционноспособными веществами, следует помнить, что они реагируют с фторирующими агентами и с концентрированными растворами гидроксидов. В ряде случаев их даже можно использовать в качестве мягких селективных реагентов в синтезе. Например, $(Me_3Si)_2O$ служит удобным реагентом для получения с высокими выходами оксогалогенидных производных Mo и W [89]. Так, в виде раствора в CH_2Cl_2 $(Me_3Si)_2O$ при комнатной температуре менее чем за 1 час количественно превращает суспензию WCl_6 в красные кристаллы $W(O)Cl_4$. Последний можно с выходом 95% превратить в желтое вещество $W(O)_2Cl_2$ (в легком углеводороде при 100 °C в течение ночи). Аналогично $Mo(O)Cl_4$ при действии $(Me_3Si)_2O$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре дает с выходом 97% $Mo(O)_2Cl_2$. Даже вакуумная силиконовая смазка, как оказалось, реагирует с калиевой солью металлоорганического гидрида индия с образованием кристаллического комплекса псевдо-краун-эфира [*цикло*-$(Me_2SiO)_7K^+](K^+)_3[HIn(CH_2CMe_3)_3^-]_4$ [90].



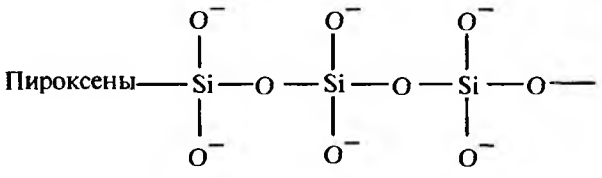


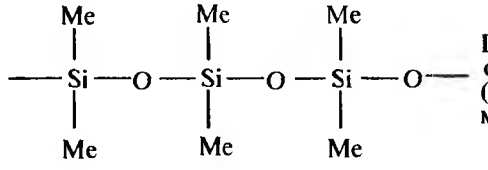
Тетраметилсилан



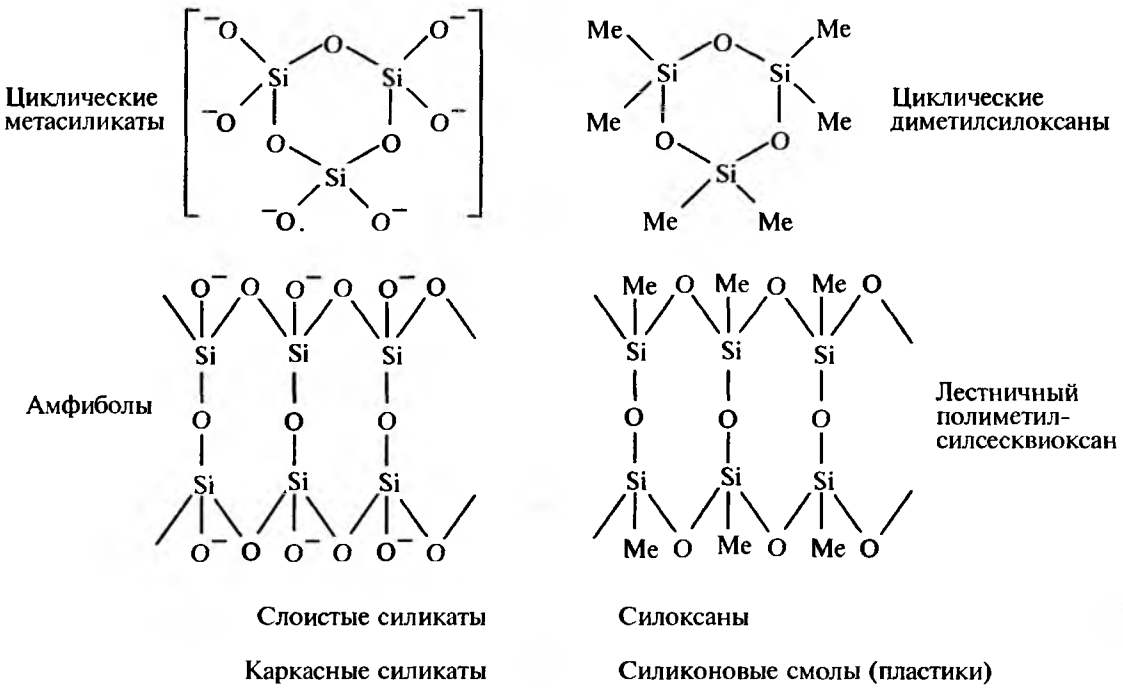


Гексаметидисилоксан





Полидиметилсилоксан (силиконовое масло)



Дополнение 9.6. Силиконовые полимеры [1, 2]

Силиконы обладают хорошей устойчивостью к нагреванию, окислению, высоким и низким температурам, превосходными водоотталкивающими и изоляционными свойствами, они препятствуют слипанию и вспениванию, химически инертны, устойчивы к УФ излучению и атмосферным влияниям, а также физиологически инертны. Их производят в виде жидкостей (масел), смазок, эмульсий, каучуков (резин) и смол.

Силиконовые масла получают встряхиванием смеси $[O(SiMe_3)_2]$ и [*цикло*-$(Me_2SiO)_4$] в нужном соотношении с небольшим количеством 100%-ной H_2SO_4. При этом случайным образом разрушаются связи Si–O в силоксане и образуются сложные эфиры с остатками HSO_4. Затем при гидролизе сложноэфирных групп формируются новые связи Si–O:

$$\equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2SO_4 \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}SO_3H + \equiv Si{-}OH$$

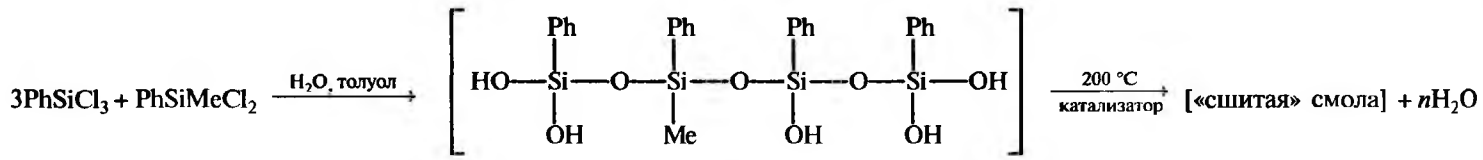
$$\equiv Si{-}OH + HO_3S{-}O{-}Si\equiv \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2SO_4$$

Молекулярная масса образующегося полимера зависит только от исходного соотношения групп, прерывающих цепочку (Me_3SiO– и Me_3Si–), и групп, продолжающих цепочку (–Me_2SiO–), из двух компонентов смеси. При комнатной температуре вязкость обычно в 50–300 000 раз превышает вязкость воды и медленно меняется с температурой. Такие жидкости применяют как диэлектрические изолирующие среды и гидравлические жидкости, в том числе для жидкостных амортизаторов. Чистые метилсиликоновые масла служат хорошими смазочными веществами при небольших нагрузках, но их нельзя использовать при повышенных нагрузках (например, для стальных сцеплений или валов), поскольку они не содержат полярные группы, способствующие образованию пленки, в результате при высоком давлении они слишком легко вытекают. Введение фенильных групп улучшает их свойства; смазку получают добавлением в метилфенилсиликоновое масло литиевого мыла в качестве загустителя. Кремнийорганические жидкости используют также в качестве теплоносителей в нагревательных банях и как компоненты различных бытовых составов: средств для полировки автомобилей, лосьонов для загара, губной помады и т.д.). Благодаря низкому поверхностному натяжению силиконовые масла находят широкое применение как противопенные добавки при крашении тканей, в ферментативных процессах и при обработке сточных вод. Для этих целей необходимо всего 10^{-2}–10^{-4}% вещества-добавки. Абсолютная нетоксичность силиконовых масел позволяет использовать их для предотвращения вспенивания пищевых масел, фруктовых соков, а также в производстве хрустящего картофеля.

Силиконовые каучуки (резины) — это усиленные линейные диметилполисилоксаны с высокой молекулярной массой ($5 \cdot 10^5$–10^7). Усиливающей добавкой, без которой получается вязкая масса, не имеющая практического применения, обычно служит высокодисперсный кремнезем (с. 325). Полимеризация может катализироваться и кислотами, однако резина с особенно хорошими физическими свойствами получается при действии KOH. В любом случае необходимо тщательно следить, чтобы отсутствовали предшественники групп [Me_3Si–O–], блокирующих рост цепи, и групп [$MeSi(-O-)_3$], «сшивающих» цепи между собой. Усиленный силиконовый каучук может быть вулканизован окислительной «сшивкой» с использованием 1–3% бензоилпероксида или другого подобного реагента. Смесь выдерживается в течение 10 мин при 150 °C под давлением и затем в течение 1–10 ч при 250 °C. Альтернативный и более элегантный процесс можно провести при комнатной (или немного выше) температуре. Он состоит в контролируемом внедрении небольшого количества групп Si–H, которые могут каталитически

присоединяться к двойным связям предварительно введенных групп $Si–CH=CH_2$ соседних цепей. «Сшивку» однокомпонентного силиконового каучука, содержащего ацетоксигруппы, легко осуществить при комнатной температуре действием влаги. Такие каучуки обычно содержат одну сшивку на каждые 100–1000 атомов Si и превосходят все другие синтетические и натуральные каучуки по способности сохранять свои свойства (инертность, гибкость, эластичность и прочность) в интервале температур от –100 до 250 °C. Они находят применение в качестве изоляции для кабелей, материалов для герметизации, уплотнения, из них производят ремни передачи и ролики, мембраны, штепсельные разъемы, кислородные маски, медицинские трубки, космические костюмы, искусственные сердечные клапаны и т.д. Их также используют для изготовления точных форм для литья и получения слепков в стоматологии.

Силиконовые смолы получают гидролизом фенилдихлор- и фенилтрихлорсиланов в толуоле. Фенильные заместители повышают термостабильность и эластичность смол и делают их более удобными для обработки. Гидролизованную смесь промывают водой для удаления HCl и затем подвергают тщательно контролируемой частичной полимеризации до такой стадии, когда смола еще растворима. Обычно смолу используют именно в таком виде, а на последней стадии для создания трехмерной силоксановой сетки подвергают нагреванию до 200 °C в присутствии тяжелых металлов или солей четвертичного аммония в качестве катализатора. При этом происходит конденсация силанольных групп, например:



типичные промежуточные частицы

Силиконовые смолы используют для изоляции в электрооборудовании, в электронике в качестве пластин для печатных схем и для покрытия сопротивлений и интегральных схем. Они также находят применение в высокотемпературных красках и покрытиях для кухонной посуды и промышленных форм для литья. Если вспомнить, что для многих целей достаточно весьма малого количества силикона, масштабы их производства поражают. В середине 1940-х гг. мировое производство составляло несколько тонн, в 1969 г. — более 100 тыс. т, в 1982 г. — ~350 тыс. т, причем более половины производится в США. Из общего количества ~65–70% приходится на жидкие силиконы, 25–30% — на каучуки и 5–10% — на смолы. Силиконовая промышленность производит более 1000 различных видов продукции.

Литература

1 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edn., Vol. 20, pp. 748–973 (1982) (кремнезем, кремний и его сплавы; соединения кремния); 4th edn., Vol. 5 (1993): цемент, pp. 564–598; керамика, pp. 599–697; керамические электротехнические материалы, pp. 698–728; глины, Vol. 6, pp. 381–423 (1993).

2 E.G. Rochow, Silicon, Chap. 15 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 1, pp. 1323–1467, Pergamon Press, Oxford, 1973. См. также: E.G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, Newark, N. Y., 1987, 181 pp.

3 W.L. Bragg, *The Atomic Structure of Minerals*, Oxford University Press, 1937, 292 pp.

4 L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd edn., pp. 543–562, Cornell University Press, 1960 (и ссылки из этой главы).

5 V.M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 253–283 (1929); *Geochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1954, 730 pp.

6 B. Mason, *Principles of Geochemistry*, 3rd edn., Wiley, New York, 1966, 329 pp. P. Henderson, *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, 372 pp. S.R. Aston (ed.), *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*, Academic Press, 1983, 272 pp.

7 D.R. Bailey, R. MacDonald (eds), *The Evolution of the Crystalline Rocks*, Academic Press. London, 1976, 484 pp.

8 J.-P. Kintzinger, H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-29 NMR*, Vol. 17 of *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfield, eds), Springer-Verlag, Berlin, 1980, 250 pp.

9 P. Seyfried et al., *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **87**, 289–298 (1992).

10 H. Olijnyk, S.K. Sikka, W.B. Holzapfel, *Phys. Lett.*, **103A**, 137–140 (1984).

11 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 4, 1992, pp. 891–911 (карбид кремния).

12 *Silicon Carbide*, World Business Publications, Ltd., 2nd edn., 1988, 340 pp.

13 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn., Springer-Verlag, Berlin, *Silicon Suppl. B2*, 1984, 312 pp. См. также: *Suppl. B1*, 1986, 545 pp. (информация о нахождении SiC в природе, его производстве, химических свойствах, применении и т.д.).

14 M. Denk et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2691–2692 (1994).

15. T.J. Barton, G.T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5246 (1978).

16 C.L. Kreil, O.L. Chapman, G.T. Burns, T.J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 841–842 (1980).

17 G. Kliche, M. Schwarz, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 349–351 (1987).

18 W. Hönle, U. Dettlaff-Weglikowska, L. Walz, H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 623–624 (1989) (и ссылки из этой работы).

19 P. von Ragué Schleyer, A.E. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4453–4454 (1988).

20 E. Hey-Hawkins, U. Dettlaff-Weglikowska, D. Thiery, H.G. von Schnering, *Polyhedron*, **11**, 1789–1794 (1992). См. также: T. Van den Anker, B.S. Jolly, M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1006–1008 (1990).

21 J.J. Harland, R.O. Day, J.F. Vollano, A.C. Sau, R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5269–5270 (1981).

22 C. Brelliere, F. Carré, R. J.P. Corriu, G. Royo, *Organometallics*, **7**, 1006–1008 (1988).
23 K.M. Mackay, B.K. Nicholson, W.T. Robinson, A.W. Sims, *J. Chem.. Soc., Chem. Commun.*, 1276–1277 (1984).
24 А. Уэллс. *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 3, сс. 48–53. — М.: Мир, 1988.
25 P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *Chem. Ber.*, **122**, 1629–1639 (1989).
26 A.S. Berezhoi, *Silicon and its Binary Systems*, Consultants Bureau, New York, 1960, 275 pp.
27 B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides, and Phosphides*, Methuen, London, 1965, 120 pp.
28 Ссылка [13], Suppl. B1, 1982, 259 pp. (Si–H) (и ссылки из этой книги).
29 E. Hengge, G. Bauer, *Monatshefte für Chemie*, **106**, 503–512 (1975). E. Hengge, D. Kovar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459, 123–130 (1979).
30 E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV*, Chap. 7, pp. 462–638, Elsevier, Amsterdam, 1971. (Исчерпывающий обзор соединений, содержащих связи Si–H, более 700 ссылок.)
31 I.M.T. Davidson, A.V. Howard, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **71**, 69–77 (1975) (и ссылки из этой работы). C.H. Haas, M.A. Ring, *Inorg. Chem.*, **14**, 2253–2256 (1975). A.J. Vanderwielen, M.A. Ring, H. E. O'Neal, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 993–998 (1975).
32 V.A. Williams, D.M. Ritter, *Inorg. Chem.*, **24**, 3278–3280 (1985).
33 D.J. Hajdasz, R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3139–3140 (1986).
34 J.L. Margrave, P.W. Wilson, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 145–152 (1971).
35 G. Urry, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 306–312 (1970).
36 T. Mehner, H.J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **580**, 121–130 (1990).
37 T. Mehner, H. Schnockel, M.J. Almond, A.J. Downs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 117–119 (1988).
38 S. Frank, *Glass and Archaeology*, Academic Press, London, 1982, 156 pp. O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, T.P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data*, Elsevier, Amsterdam, Part A, 1983, 670 pp., B, 1985, 806 pp., C, 1987, 1110 pp., D, 1991, 992 pp.
39 C.T.G. Knight, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1457–1460 (1988).
40 Р. Айлер. *Химия кремнезема*. Пер с англ. — М.: Мир, 1982.
41 M.H. Chisholm, T.A. Budzichowski, F.J. Feher, J.W. Ziller, *Polyhedron*, **11**, 1575–1579 (1992).
42 H.C. Marsmann, E. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 193–203 (1987).
43 W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, Longmans, London, 1966, 528 pp. B. Mason, L.G. Berry, *Elements of Mineralogy*, W.H. Freeman, San Francisco, 1968, 550 pp.
44 F. Liebau, Silicon, element 14, in K.H. Wedepohl (ed.), *Handbook of Geochemistry*, Vol. II–2, Chap. 14, Springer-Verlag, Berlin, 1978. Ф. Либау. *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ. — М.: Мир, 1988.
45 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
46 M.G. Barker, P.G. Good, *J. Chem. Research (S)*, 1981, 274 (и ссылки из этой работы).
47 См. [24] (т. 2, 1987, сс. 326–328).
48 M. Jansen, H.-L. Keller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 464 (1979).
49 K. Heidebrecht, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **597**, 79–86 (1991).
50 L.G. Mallinson, J.L. Hutchinson, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 910–911 (1977).
51 См. [1], 4th edn., *Asbestos*, 3, 659–688 (1992).
52 *Minerals Yearbook*, Vol. 1, 1991, US Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington DC, pp. 403–445 (1991).
53 J.M. Thomas, L.A. Bursill, E.A. Lodge, A.K. Cheetham, C.A. Fyfe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 276–277 (1981).
54 G. Gottard, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 400 pp. P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987, 390 pp. M.L. Occelli, H.E. Robson (eds), *Zeolite Synthesis*, ACS Symposium Series No. 398, 1989, 664 pp. J. Klinowski, P.J. Barrie (eds), *Recent Advances in Zeolite Science*, Elsevier, Amsterdam, 1990, 310 pp. G.V. Tsitsishvill, T.G. Andronikashvili, G.M. Kirov, L.D. Filizova, *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, Chichester, 1990, 274 pp.
55 D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves (Structure, Chemistry, and Uses)*, Wiley, New York, 1974, 771 pp. K. Seff, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 121–128 (1976). R.M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 1978, 496 pp. W. Hölderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 226–246 (1988). G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 359–376 (1989). См. также: K.B. Yoon, J.K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 510–511 (1988) (новые синтезы ионных кластеров $[Na_4^{3+}]$); P.A. Anderson, R.J. Singer, P.P. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 914–915 (1991) (синтезы $[Na_5^{4+}]$, $[Na_6^{5+}]$ и $[K_3^{2+}]$ взаимодействием паров щелочного металла с цеолитами).
56 R.J.H. Clark, D.G. Cobbold, *Inorg. Chem.*, **17**, 3169–3174 (1978).
57 C. Eaborn, M.N. Romanelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1616–1617 (1984).
58 H. Schnöckel, H.J. Göcke, R. Köppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 41–44 (1992).
59 P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1016–1017 (1989).
60 *Silicone Nitride and the SIALONS*, World Business Publications Ltd., (two vols), 1989, 285 pp.
61 E.A.V. Ebsworth, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1963, 179 pp.
62 N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Muller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591–592 (1986).
63 M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 649–650 (1986).
64 M. Baudler, W. Oelert, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598/599**, 9–23 (1991).
65 M. Driess, A.D. Fanta, D.R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1038–1040 (1989).
66 G. Fritz, *Advances in Inorg. Chem.*, **31**, 171–214 (1987).
67 N.C. Norman, *Polyhedron*, **12**, 2431–2446 (1993) (и ссылки из этой статьи). M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 193–229 (1996) (рассматриваются силаарсены, содержащие связи Si=As).

68 F.S. Kipping, L.L. Lloyd, *J. Chem. Soc (Transactions)*, **79**, 449–459 (1901).

69 G. Wilkinson, F. G.A. Stone, E.W. Abel (eds), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2 (1982): D.A. Armatage, *Organosilanes*, pp. 1–203; T.J. Barton, *Carbocyclic Silanes*, pp.205–303; F.O. Stark, J.R. Falender, A.P. Wright, *Silicones*, pp. 305–363; R. West, *Organopolysilanes*, pp. 365–397.

70 S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, de Gruyter, Berlin, 1986, 186 pp.

71 J.Y. Corey, E.J. Corey, P.P. Gasper (eds), *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1988, 565 pp.

72 M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Alcock (eds), *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symposium Series, **360** (1988), 512 pp.

73 S. Patai, Z. Rappoport (eds), *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (2 vols), Wiley, Chichester, 1989, 892 pp., 1668 pp.

74 N. Auner, W. Ziche, R. West, *Heteroatom Chemistry*, **2**, 335–355 (1991) (хороший обзор, включающий много ссылок).

75 G. Fritz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1111–1132 (1987).

76 O.L. Chapman, C.-C. Chang, J. Kole, M.E. Jung, J.A. Lowe, T.J. Barton, M.L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7844–7846 (1976). M.R. Chedekel, M. Skoglund, R.L. Kreeger, H. Shechter, *ibid.*, 7846–7848 (1976).

77 A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Guterkunst, G. Guterkunst, R.K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 191–192 (1981). A.G. Brook et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5667–5672 (1982). A.G. Brook, M.A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 71–158 (1996) (более современный обзор по химии силенов).

78 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 229–231 (1985). N. Wiberg et al., *Organometallics*, **6**, 32–35, 35–41 (1987).

79 R. West, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1201–1211 (1987). R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 232–273 (1996).

80 R. West, M.J. Fink, J. Michl, *Science*, **214**, 1343–1344 (1981). B.D. Shepherd, C.F. Campana, R. West, *Heteroatom Chemistry*, **1**, 1–7 (1990).

81 R. West, in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 35–50. M. Weidenbruch, *ibid.*, pp. 51–74.

82 C. Zybill, *Topics in Current Chemistry*, **160**, 1–45 (1992).

83 E. Hengge, H. Stuger, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 107–138.

84 F. Shafiee, J.R. Damewood, K.J. Haller, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6950–6956 (1985).

85 E. Hengge, P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 27–34 (1988).

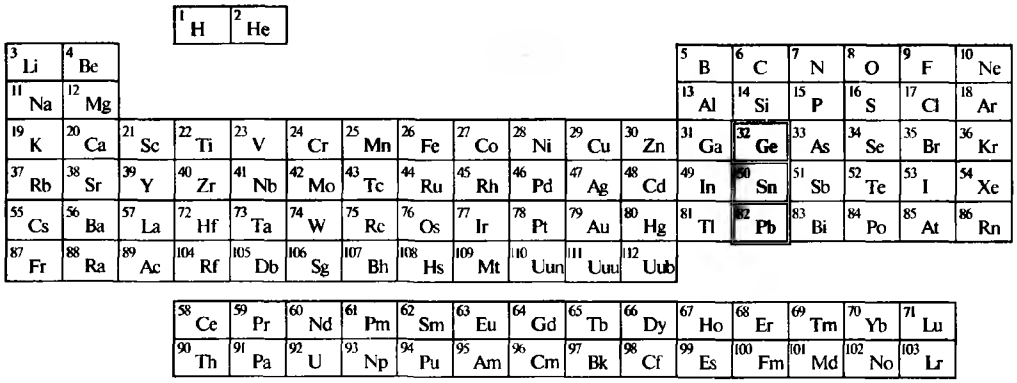
86 E. Hengge, P.K. Jenkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **606**, 97–104 (1991).

87 H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1083–1084 (1988).

88 N. Wiberg, C. M.M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **32**, 1054–1056 (1993).

89 V.C. Gibson, T.P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron*, **7**, 579–580 (1988).

90 M.R. Churchill, C.H. Lake, S.-H.L. Chao, O.T. Beachley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1577–1578 (1993).



10 Германий, олово, свинец

10.1. Введение

В 1864 г. Дж. Ньюлендс высказал предположение о существовании неизвестного пока элемента, которому *следовало занять место* в триаде *между* кремнием и оловом, а в 1871 г. Д.И. Менделеев описал свойства, которыми должен обладать «экасилиций» (с. 35). Новый элемент был открыт в 1886 г. К. Винклером при изучении нового редкого минерала аргиродита Ag_8GeS_6 [1]; название «германий» элемент получил в честь родной страны ученого[1]. Напротив, олово и свинец издавна были известны человеку и оба упоминаются в древнейших книгах Ветхого Завета. Химические символы этих элементов произошли от их латинских названий (*stannum* и *plumbum*). За 7000–5000 лет до н.э. свинец использовали в Древнем Египте для покрытия глазурью керамических изделий; висячие сады Вавилона были выстланы свинцовыми листами для сохранения влаги, а в Древнем Риме из свинца изготавливали водопроводные трубы; за 4 столетия древние римляне добыли около 6–8 млн т свинца, причем максимальное годовое производство составило 60 тыс. т. Производство олова не менее важно, но его начало относится к более позднему времени — 3500–3200 лет до н.э. Бронзовое оружие и инструменты, содержащие 10–15% олова в сплаве с медью, были найдены в Уре; Плиний в 79 г. н.э. описал припой как сплав олова и свинца.

Германий и олово нетоксичны (как углерод и кремний). Свинец в настоящее время относят к ядовитым тяжелым металлам [2]; он образует комплексы с оксогруппами ферментов и влияет практически на все стадии процесса кроветворения и порфиринового обмена. Он ингибирует ацетилхолинэстеразу, кислые фосфатазы, аденозинтрифосфатазы, энолазу и другие ферменты, а также синтез белков, возможно, из-за модифицирования РНК. Помимо комплексообразования с кислородом (этим он похож на Tl^{I}, Ba^{II} и Ln^{III}) Pb^{II} блокирует SH-содержащие ферменты (хотя и не так прочно, как Cd^{II} и Hg^{II}), особенно за счет взаимодействия с остатками цистеина. К характерным симптомам отравления свинцом относятся колики, головные боли, конвульсии, малокровие, хронический нефрит почек, нарушения в деятельности головного мозга и центральной нервной системы. Помощь при отравлениях состоит в связывании свинца в комплекс и его выведении; с этой целью используют сильные хелатообразующие агенты, например ЭДТА $\{-CH_2N(CH_2CO_2H)_2\}_2$ или BAL (аббревиатура от British anti-Lewisite) $HSCH_2CH(SH)CH_2OH$[2].

---

[1] Поразительное совпадение предсказанных и экспериментально обнаруженных свойств германия (с. 35) заставило более поздних авторов проигнорировать тот факт, что сам Винклер считал, что он открыл металлоид типа мышьяка и сурьмы; первоначально ученый определил германий как ошибочно предсказанную Менделеевым «экасурьму» между сурьмой и висмутом. Сам Менделеев полагал, что это «экакадмий», который он (опять ошибочно) предсказал как отсутствующий элемент между кадмием и ртутью. Х. Фон Рихтер и Л. Мейер считали, что это «экасилиций», и они оказались правы. Эта история наглядно демонстрирует, с какими огромными трудностями сталкивались химики, работавшие всего сто лет тому назад, за три десятилетия до работ Мозли и Бора, сыгравших важную роль в развитии периодической системы.

[2] Люизит (от имени американского химика У. Льюиса) — β-хлорвинилдихлорарсин, отравляющее вещество, обладающее кожно-нарывным, общеядовитым и раздражающим действием; впервые получен в конце 1-й мировой войны. — *Прим. перев.*

10.2. Элементы

10.2.1. Распространенность и нахождение в природе

Германий и олово располагаются примерно в середине перечня элементов в порядке уменьшения содержания в земной коре (в интервале (1–2) · 10^{-4}%).

Элемент	Br	U	Sn	Eu	Be	As
Содержание · 10^6, %	2,5	2,3	2,1	2,1	2	1,8
N по порядку	46	47	48	=48	50	51
Элемент	Ta	Ge	Ho	Mo	W	Tb
Содержание · 10^6, %	1,7	1,5	1,4	1,2	1,2	1,2
N по порядку	52	53	54	55	=55	=55

Минералы германия чрезвычайно редкие, однако элемент широко распространен в следовых количествах (как и его сосед галлий). Германий был выделен из каменноугольной золы, однако в настоящее время его обычно получают из пыли, образующейся при переработке цинковых руд.

Олово в природе существует в основном в виде касситерита SnO_2, который служит главным источником металла с древнейших времен. Еще Юлий Цезарь отмечал запасы олова в Британии, и Корнуэлл оставался основным местом добычи металла для нужд Европы вплоть до XX в. (если не считать недолгого рецвета Богемии в период 1400–1550 гг.) [3]. В 1990-х гг. годовое мировое производство олова достигло 200 тыс. т (см. след. раздел), причем вклад Великобритании составлял менее 1% [4].

Свинец (13 · 10^{-4}%) — самый распространенный из тяжелых элементов; среди последних к нему приближаются таллий (8,1 · 10^{-4}%) и уран (2,3 · 10^{-4}%). Такая высокая распространенность объясняется тем, что три из четырех природных изотопов свинца (с массами 206, 207 и 208) являются конечными стабильными продуктами радиоактивных рядов. Только ^{204}Pb (1,4%) не обязан своим происхождением радиоактивности. Изменение изотопного состава свинца в зависимости от его происхождения объясняет также изменчивость атомной массы и ограниченную точность ее определения (с. 26). Наиболее важная свинцовая руда — тяжелый черный минерал галенит PbS. Кроме того свинец входит в состав англезита ($PbSO_4$), церуссита ($PbCO_3$), пироморфита ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) и миметизита ($Pb_5(AsO_4)_3Cl$). Известно еще около 25 минералов, но они не имеют практического значения. Все минералы содержат Pb^{II}, в то время как минералы олова содержат только Sn^{IV}. Свинцовые руды широко распространены, их промышленную добычу ведут более 50 стран мира. В 1991 г. первичное производство (в пересчете на Pb) составило 3,3 млн т, четыре пятых которых пришлось на долю шести основных производителей: Австралия 17,4%, США 14,3%, бывший СССР 13,8%, Китай 9,6%, Канада 8,3% и Перу 6,0% [4]. Вторичное производство (переплавка лома) дает ~5,6 млн т ежегодно, т.е. примерно две трети мирового производства в 1991 г.

10.2.2. Производство и применение простых веществ

Выделение германия из отходов цинкового производства достаточно сложно, так как он присутствует в низкой концентрации и, кроме того, по свойствам (амфотерность) очень похож на цинк, от которого его нужно отделить [5]. Обработка серной кислотой с последующим добавлением водного раствора NaOH приводит к соосаждению двух элементов при pH ~ 5, при этом содержание германия повышается с ~2 до 10%: GeO_2 начинает осаждаться при pH 2,4, при pH 3 он осаждается на 90%, а при pH 5 — на 98%. $Zn(OH)_2$ начинает осаждаться при pH 4 и полностью осаждается при pH 5,5. Полученный концентрат нагревают со смесью HCl/Cl_2 для отделения $GeCl_4$ (т. кип. 83,1 °C) (для сравнения: у $ZnCl_2$ т. кип. 756 °C). $GeCl_4$ подвергают фракционированию, и затем путем гидролиза получают очищенный GeO_2, который можно медленно восстановить до простого вещества Ge водородом при ~530 °C. Дополнительную очистку для получения германия полупроводниковой чистоты проводят методом зонной плавки. Мировое производство германия в 1991 г. составило 80 тыс. кг (80 т), что примерно на 10% меньше, чем в начале 1980-х гг. Основное использование германия связано с производством полупроводниковых устройств (именно у Ge впервые был обнаружен транзисторный эффект, с. 312). В настоящее время эта область применения германия несколько сократилась, но в то же время выросло его использование в оптике: Ge прозрачен для ИК излучения, поэтому из него изготавливают приборные окна, призмы и линзы. Германат магния служит удобным люминофором. Кроме того в небольших масштабах Ge находит применение в специальных сплавах, тензометрах (приборах для измерения деформации) и сверхпроводниковых материалах. Несмотря на то что за последние десятилетия германий из лабораторной редкости превратился в

обычный продукт промышленного производства, он сам и его *соединения все еще достаточно дороги.*

Диоксид олова SnO_2 легко восстанавливается углем при нагревании, поэтому олово и его сплавы были известны с древнейших времен. В современном производстве используют отражательные печи (температура 1200–1300 °C) [6]. Главная химическая проблема при восстановлении SnO_2 связана с примесями железа в руде, в результате чего получается твердый продукт ненадлежащего качества. Из диаграммы Эллингхэма (типа той, что показана на с. 290) видно, что $-\Delta G(SnO_2)$ очень близка к аналогичной величине для FeO/Fe_3O_4 и только на 80 кДж · моль$^{-1}$ выше линии восстановления FeO до Fe при 1000–2000 °C. Таким образом, восстановление касситерита, содержащего примесь оксидов железа, необходимо проводить под достаточно высоким давлением кислорода, чтобы избежать существенного восстановления оксидов до Fe. Процесс осуществляют в две стадии. Неочищенный расплав олова после восстановления углеродом интенсивно перемешивают на воздухе, чтобы окислить железо. Этот процесс можно сделать более эффективным или так называемым «дразнением» (погружением в расплав длинных шестов из сырого дерева), или с помощью струи сжатого воздуха. *Цена на олово первоначально регулировалась Международным советом по олову (ITC), однако рынок становился все менее устойчивым; и временное прекращение в октябре 1985 г. действий, связанных с созданием буферного запаса, ускорило коллапс рынка, от которого он не оправился до сих пор. Место ITC заняла Ассоциация стран-производителей олова, которая пыталась ограничить производство во входящих в нее странах. К 1991 г. избыток олова на мировом рынке существовал уже 11-й год, первичное производство было ограничено 95 850 тоннами (Малайзия 29,8%, Индонезия 29,6%, Таиланд 17,9%, Боливия 13,2%, Австралия 7,2%, Заир 1,4%, Нигерия 0,9%). Производство в странах, не входящих в ассоциацию (Китай 43 тыс. т, бывший СССР 13,5 тыс. т и др.), увеличило первичное производство олова в виде концентратов до 196,7 тыс. т в 1991 г. При этом цена составляла примерно половину той, что была несколькими годами ранее [7, 8]. Применение металлического олова и его сплавов обсуждается в дополнении 10.1.

Свинец обычно получают из PbS. Сначала руду с низким содержанием металла концентрируют пенной флотацией, затем обжигают при огранич-

Дополнение 10.1. Применение металлического олова и его сплавов

Из-за своей низкой прочности и высокой стоимости олово само по себе используется редко, но оно находит широкое применение в виде покрытий и сплавов в быту и на производстве. Почти 27% олова используется для лужения, т.е. создания нетоксичного устойчивого к коррозии покрытия для листовой стали. Его получают или погружением в расплав олова, или электролитическим лужением. Последний процесс легче контролировать, Толщина слоя олова обычно равна 0,4–25 мкм. Луженые жестяные банки (белая жесть) широко используются для консервирования продуктов, в последнее время их также применяют для упаковки пива и других напитков. Только в США 35 млн из ежегодно продаваемых 130 млн банок с напитками имеют покрытие из олова, остальные — алюминиевые (на душу населения получается поразительная цифра — 500 штук в год).

Ниже перечислены основные сплавы олова. В скобках указано, какая доля олова пошла на их производство в США в 1991 г.

Припои (37%) Сплавы Sn/Pb, содержание олова обычно 33 вес.%, но может колебаться в интервале 2–63% в зависимости от назначения; иногда для большей плавкости добавляют Cd, Ga, In или Bi.

Бронза (7%) Сплав Cu/Sn, обычно содержит 5–10% олова, часто добавляется Pb или Zn для улучшения литейных свойств и придания упругости и устойчивости к нагрузкам. Пушечная бронза содержит ~85% Cu, 5% Sn, 5% Zn и 5% Pb. Монетный металл и латунь также часто содержат небольшое количество Sn. Мировое производство бронзы достигает 500 тыс. т в год.

Баббит (2%) (Сплав для заливки подшипников, работающих при высоких нагрузках, изобретен в 1839 г. И. Баббитом.) Два основных состава: 80–90% Sn, 0–5% Pb, 5% Cu и 75% Pb, 12% Sn, 13% Sb, 0–1% Cu. Обладает гетерогенной структурой, характеризующейся наличием мелких твердых кристалликов в мягкой основе. Используется в подшипниках железнодорожных вагонов, дизель-локомотивов и т.д.

Пьютер (3%) (Сплав для литья.) Состав: 90–95% Sn, 1–8% Sb, 0,5–3% Cu. Декоративный и пригодный для эксплуатации сплав, который можно отливать, сгибать, скручивать и превращать в изделия любой формы. Из него делают чайные и кофейные сервизы, подносы, тарелки, кувшины, пивные кружки, канделябры, вазы и призовые кубки. Родственный сплав (90–95% Sn, свинец и другие элементы) ценится очень высоко и в основном используется для органных труб. Орган знаменитого лондонского зала Альберт-холл состоит из 10 тысяч труб, на которые ушло ~150 т олова.

Олово и его сплавы также используют для изготовления типографских литер, для подложки в производстве флоат-стекла и в виде сплава Nb_3Sn в сверхпроводящих магнитах. Применение соединений олова в быту и в промышленности обсуждается в следующих разделах. На долю таких соединений приходится ~15% мирового производства олова.

ченной подаче воздуха и получают PbO, который смешивают с коксом и флюсом (например, известняком) и восстанавливают в шахтной печи [9]:

$$PbS + 1{,}5O_2 \longrightarrow PbO + SO_2$$

$$PbO + C \longrightarrow Pb(ж) + CO$$

$$PbO + CO \longrightarrow Pb(ж) + CO_2$$

Восстановление углеродом можно заменить на восстановление обожженной руды исходным галенитом:

$$PbS + 2PbO \longrightarrow 3Pb(ж) + SO_2(г)$$

В обоих случаях свинец содержит много нежелательных металлических примесей (Cu, Ag, Au, Zn, Sn, As и Sb). Причем некоторые из них ценны сами по себе. Первой путем ликвации удаляют медь: неочищенный свинец расплавляют и выдерживают при температуре немного выше точки плавления. При этом медь поднимается к поверхности в виде нерастворимых твердых частичек и удаляется. Затем удаляют олово, мышьяк и сурьму. Для этого проводят селективное окисление в отражательной печи и удаление оксидов. По другому способу очищаемый расплав свинца смешивают с окислительным флюсом в виде расплава смеси $NaOH/NaNO_3$ (процесс Харриса). После описанной выше обработки отожженный свинец может содержать примеси Ag, Au и иногда Bi. Удаление первых двух металлов основано на их растворимости в Zn: смесь металлов медленно охлаждают от 480 °C до температуры ниже 420 °C, когда Zn, который уже содержит почти полностью примеси Ag и Au, затвердевает в виде корки и удаляется. Избыток растворенного Zn затем удаляется или окислением в отражательной печи, или избирательным взаимодействием с газообразным Cl_2, или вакуумной дистилляцией. Окончательная очистка (которая удаляет и весь Bi) осуществляется электролизом; при этом используется массивный литой свинцовый анод и электролит на основе $PbSiF_6$ или сульфаматов [10]; в результате на катоде осаждается свинец (чистота 99,99%), который можно при необходимости дополнительно очистить зонной плавкой, чтобы содержание примесей было менее 10^{-4}%. Цифры, отражающие мировое производство свинца, были приведены в конце предыдущего раздела. Применение сплавов и соединений свинца обсуждается в дополнении 10.2.

10.2.3. Атомные и физические свойства

Атомные свойства элементов 14-й группы суммированы в табл. 10.1. Закономерности, которые были отмечены в предыдущих группах, проявляются и здесь. Так, близки энергии ионизации Si и Ge (что можно связать с заполнением $3d$-оболочки до $3d^{10}$), а также Sn и Pb (происходит заполнение $4f$-оболочки до $4f^{14}$) (рис. 10.1). Олово имеет

Дополнение 10.2. Применение сплавов и соединений свинца

Хотя большое количество свинца используется в качестве инертного материала в литом, прокатанном или экструдированном виде, значительно большее количество идет на получение сплавов. Основное применение свинец находит в аккумуляторных батареях, где сплав из 91% Pb и 9% Sb служит подложкой для окислителя (PbO_2) и восстановителя (губчатый Pb) [10]. Более 70% этого свинца используется повторно. Свинец также используется (вместе с оловом) в припоях, легкоплавких сплавах, баббите (см. дополнение 10.1). К нехимическому применению свинца относится его использование в боеприпасах, а также в качестве груза и балласта.

Использование соединений свинца в конкретной стране связано с тем, разрешено или нет применение свинецорганических соединений в качестве антидетонирующих добавок к моторному топливу. Все большее число развитых стран признает эти добавки неэкономичными, опасными и ненужными, и в соответствии с законами об охране окружающей среды $PbEt_4$ и $PbMe_4$ исключаются как антидетонаторы [2]. Кроме того добавки Pb в топливе мешают работе каталитических конвертеров, которые снижают содержание CO, окислов азота и углеводородов в выхлопных газах; именно внедрение конвертеров побудило искать новые антидетонаторы.

Первичное производство свинца в 1991 г. достигло 3331 тыс. т, и еще 5558 тыс. т было произведено при вторичной переработке. В том же году потребление металлического свинца в США составило 1125 тыс. т (в том числе 967 тыс. т на аккумуляторные батареи). Кроме того было использовано ~57 250 т оксидов и 29 750 т разных свинецсодержащих продуктов.

Свинцовые пигменты широко применяются в качестве грунтующих красок для чугуна и стали. Традиционный пример — свинцовый сурик (Pb_3O_4), однако все более широкое применение находит Ca_2PbO_4, особенно для оцинкованной стали. Хромат свинца $PbCrO_4$ — желтый пигмент, используемый в красках для разметки дорог и как ингредиент (совместно с берлинской лазурью) зеленых красок и цветных пластмасс. К пигментам также относятся $PbMoO_4$ (красно-оранжевый), свинцовый глет PbO (канареечно-желтый), $\sim 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (свинцовые белила). Соединения свинца используют в глазури для керамики, например $PbSi_2O_5$ (бесцветный), при производстве свинцового стекла и в качестве стабилизаторов поливинилхлоридных пластмасс, например «трехосновный сульфат свинца» $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. (См. также с. 364.)

Таблица 10.1. Атомные свойства элементов 14-й группы

Свойство		C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер		6	14	32	50	82
Электронная конфигурация		$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Число природных изотопов		2 + 1	3	5	10	4
Атомная масса		12,0107(8)	28,0855(3)	72,61(2)	118,710(7)	207,2(1)
Энергия ионизации, кДж · моль$^{-1}$	I	1086,1	786,3	761,2	708,4	715,4
	II	2351,9	1576,5	1537,0	1411,4	1450,0
	III	4618,8	3228,3	3301,2	2942,2	3080,7
	IV	6221,0	4354,4	4409,4	3929,3	4082,3
r^{IV} (ковалентный), нм		0,0772	0,1176	0,1223	0,1405	0,146
r^{IV} («ионный», КЧ 6), нм		(0,015) (КЧ 4)	0,040	0,053	0,069	0,078
r^{II} («ионный», КЧ 6), нм		–	–	0,073	0,118	0,119
Электроотрицательность по Полингу		2,5	1,8	1,8	1,8	1,9

больше всего стабильных изотопов (почему?), один из них — ^{119}Sn (ядерный спин $^1/_2$) — особенно значим для ЯМР [11] и мёссбауэровской спектроскопии [12].

Физические свойства простых веществ представлены в табл. 10.2. Германий образует хрупкие серебристо-белые, блестящие кристаллы со структурой алмаза; он относится к металлоидам, его удельное сопротивление при комнатной температуре близко к сопротивлению кремния, но у германия запрещенная зона значительно уже, чем у кремния. Температуры плавления и кипения, а также энтальпии этих фазовых переходов для германия ниже, чем для кремния. Эта же закономерность проявляется при переходе к олову и свинцу, которые относятся к очень мягким, легкоплавким металлам.

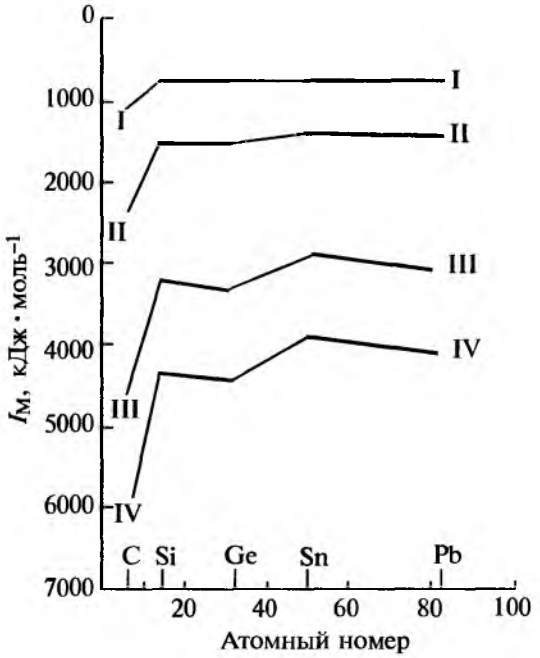


Рис. 10.1. Последовательные энергии ионизации элементов 14-й группы, показывающие роль $3d^{10}$-подуровня между Si и Ge и $4f^{14}$-подуровня между Sn и Pb

Олово существует в двух аллотропных формах: при комнатной температуре устойчиво белое олово (β-Sn) с тетрагональной структурой, а при более низких температурах оно переходит в серое олово (α-Sn) с кубической алмазоподобной структурой. Температура перехода 13,2 °C, однако обычно для превращения требуется длительное выдерживание при значительно более низкой температуре. Обратный переход α → β подразумевает искажение структуры вдоль оси *c*; примечательно, что плотность высокотемпературной формы на 26% выше. Причина в том, что, хотя при переходе α → β расстояния Sn–Sn увеличиваются, координационное число возрастает с 4 до 6; кроме того искажение позволяет теснее сблизиться 12 атомам второй координационной сферы.

Форма	α-Sn (серое, структура алмаза)	β-Sn (белое, тетрагональная структура)
Валентные углы	6 по 109,5°	4 по 94° 2 по 149,6°
Ближайшие соседи	4 на 0,280 нм	4 на 0,302 нм 2 на 0,318 нм
Вторая координационная сфера	12 на 0,459 нм	4 на 0,377 нм 8 на 0,441 нм

Подобные переходы в металлическую тетрагональную β-форму можно осуществить и для кремния и германия, подвергая их действию давления ~200 и ~120 кбар соответственно вдоль оси *c*; при этом плотность и в этих случаях увеличивается на ~25%.

Свинец — серо-голубой ковкий металл с чрезвычайно высокой плотностью (почти в пять раз плот-

Таблица 10.2. Физические свойства простых веществ (14-я группа)

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Т. пл., °C	4100	1420	945	232	327
Т. кип., °C	–	~3280	2850	2623	1751
Плотность (20°C), г · см$^{-3}$	3,514	2,336	5,323	α 5,769	11,342
		(β 2,905) [а]	(β 6,71) [а]	β 7,265 [б]	
a_0, нм	0,35668 [в]	0,54310 [в]	0,56576	α 0,6489 [б, в]	0,4949 [г]
$\Delta H_{пл}$, кДж · моль$^{-1}$	–	50,6	36,8	7,07	4,81
$\Delta H_{исп}$, кДж · моль$^{-1}$	–	383	328	296	178
$\Delta H_{обр}$ (одноатомный газ), кДж · моль$^{-1}$	716,7	454	283	300,7	195,0
Удельное сопротивление (20 °C), Ом · см	10^{14}–10^{16}	~48	~47	β $11 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$
Ширина запрещенной зоны E_g, кДж · моль$^{-1}$	~580	106,8	64,2	α 7,7; β 0	0

[а] См. текст.
[б] β-Форма (устойчивая при комнатной температуре) тетрагональная с $a_0 = 0{,}5831$ нм, $c_0 = 0{,}3181$ нм.
[в] Структура алмаза.
[г] Гранецентрированная кубическая.

нее, чем кремний, и примерно в два раза плотнее германия и олова, однако вдвое менее плотный по сравнению с осмием и иридием).

10.2.4. Химические свойства

Германий несколько более реакционноспособен и более электроположителен, чем кремний: он медленно растворяется в горячих концентрированных H_2SO_4 и HNO_3, но не взаимодействует с водой или разбавленными кислотами и щелочами, если не присутствует окислитель, например H_2O_2 или NaOCl. Расплавленные щелочи реагируют с Ge и дают германаты. Германий окисляется до GeO_2 на воздухе при температуре красного каления, взаимодействие с H_2S или парами серы приводит к GeS_2. Реакции с Cl_2 или Br_2 при умеренном нагревании дают GeX_4, а реакция с HCl — смесь $GeCl_4$ и $GeHCl_3$. Алкилгалогениды при нагревании взаимодействуют с германием (как и с кремнием) и образуют соответствующие германоорганические галогениды.

Олово [13], в свою очередь, заметно более реакционноспособно и электроположительно, чем германий, хотя оно и проявляет амфотерные свойства. При обычной температуре олово устойчиво к действию воды и воздуха, но реагирует с водяным паром, образуя SnO_2 и H_2, и с воздухом или кислородом при нагревании, образуя SnO_2. С разбавленными HCl и H_2SO_4 олово практически не реагирует, а при действии разбавленной HNO_3 образуется $Sn(NO_3)_2$ и NH_4NO_3. Горячая концентрированная HCl дает $SnCl_2$ и H_2, а горячая концентрированная H_2SO_4 — $SnSO_4$ и SO_2. Примечательно, что в этих реакциях образуются соединения Sn^{II}. Напротив, действие горячих водных щелочных растворов приводит к гидростаннатам(IV), например:

$$Sn + 2KOH + 4H_2O \longrightarrow K_2[Sn(OH)_6] + 2H_2$$

Олово легко взаимодействует с Cl_2 и Br_2 при обычной температуре, а с F_2 и I_2 при нагревании, при этом образуются галогениды SnX_4. Олово бурно реагирует с нагретыми серой или селеном и дает халькогениды Sn^{II} и Sn^{IV} в зависимости от соотношения реагентов; с теллуром образуется SnTe.

Свинец в виде мелкого порошка пирофорен, однако реакционная способность металла обычно существенно снижена из-за образования тонкого прочно связанного защитного слоя нерастворимых соединений (оксид, оксокарбонат, сульфат и хлорид свинца). Именно из-за своей инертности свинец использовался человеком с древнейших времен. Так, для образования на воздухе PbO необходима температура 600–800 °C; свинец широко применяют как материал, устойчивый к горячей концентрированной серной кислоте. Водный раствор HCl реагирует очень медленно со свинцом, образуя малорастворимый (<1% при комнатной температуре) $PbCl_2$, а азотная кислота реагирует очень быстро, при этом выделяются оксиды азота и образуется хорошо растворимый $Pb(NO_3)_2$ (~50 г в 100 мл, т.е. 1,5 М). Органические кислоты, например уксусная, также растворяют свинец в присутствии воздуха, давая $Pb(OAc)_2$ и т.п. По этой причине недопустим контакт с металлом при производстве и хранении вина, фруктовых соков и других напитков. Защитные металлические колпач-

ки, покрывающие корковые пробки бутылок с высококачественным вином, сделаны из свинцовой фольги, покрытой с двух сторон тонким слоем нетоксичного олова, которому к тому же можно придать декоративный вид. Фтор взаимодействует со свинцом при комнатной температуре, давая PbF_2, а хлор образует $PbCl_2$ при нагревании. Расплавленный свинец реагирует с халькогенами, давая PbS, PbSe и PbTe.

Увеличение устойчивости соединений M^{II} по сравнению с соединениями M^{IV} в ряду Ge, Sn, Pb — это пример так называемого эффекта инертной пары, который наблюдается у тяжелых постпереходных металлов. (См. также обсуждение на с. 218.) Исключение представляют металлоорганические соединения олова и свинца, в которых эти элементы практически всегда присутствуют в виде M^{IV} (с. 374–378).

Для германия, олова и свинца характерна катенация, однако в меньшей степени, чем для углерода и кремния. Материал на с. 321 можно дополнить значениями энергии связей, представленными в табл. 10.3. Из таблицы видно, что прочность связи M–M уменьшается при движении сверху вниз по группе. В целом прочность других связей M–X (за исключением M–H) понижается в меньшей степени, хотя отсутствие германиевых аналогов силиконовых полимеров говорит о малой устойчивости фрагмента Ge–O–Ge.

Структурная химия элементов 14-й группы дает многочисленные примеры закономерностей, которые связаны с увеличением размера атомов, электроположительности и склонности к образованию соединений в состоянии M^{II}. Эти закономерности станут очевидны из дальнейших разделов, где подробнее рассматривается химия элементов. В частности, обращают на себя внимание усложненная стереохимия соединений M^{II} (это связано с присутствием на атоме металла неподеленной электронной пары) и склонность Sn^{IV} иметь КЧ 5 или 6 [14]. Способность Sn и Pb образовывать многоатомные кластерные анионы, например M_5^{2-}, M_9^{4-} и т.д. (формальная степень окисления металла при этом очень низкая), отражает склонность тяжелых постпереходных элементов к образованию цепных, циклических или кластерных гомополиатомных ионов [18]. Впервые такие структуры были обнаружены у полигалогенидных анионов и Hg_2^{2+}, однако они характерны и для элементов 14-й, 15-й и 16-й групп; так, Pb_9^{4-} изоэлектронен Bi_9^{5+} (см. разд. 10.3.6, с. 368).

Таблица 10.3. Приблизительные средние значения энергии связей (кДж · моль$^{-1}$) [a]

M–	–M	–C	–H	–F	–Cl	–Br	–I
C	356	356	416	490	325	279	216
Si	226	360	323	596	400	325	248
Ge	188	255	289	471	339	281	216
Sn	151	226	253	–	315	261	187
Pb	98	130	205	411	308	–	–

[a] Эти значения нередко сильно варьируются (на 50–100 кДж · моль$^{-1}$) в зависимости от рассматриваемого соединения и используемых расчетных методов. Таким образом, важнее не отдельные величины, а общие закономерности. Представленные данные относятся к типичным соединениям, описанным в литературе [15–17].

10.3. Соединения

10.3.1. Гидриды и гидрогалогениды

Германы с общей формулой Ge_nH_{2n+2} известны для $n = 1$–5, они представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости. По способам получения, физическим и химическим свойствам они очень похожи на силаны (с. 318). Так, GeH_4 первоначально был получен гидролизом сплава Mg с Ge водным раствором кислоты, однако в настоящее время его получают по реакции $GeCl_4$ с $LiAlH_4$ в эфире или еще более удобным способом — взаимодействием GeO_2 с водным раствором $NaBH_4$. Высшие германы образуются при действии тихого электрического разряда на GeH_4; смешанные гидриды типа SiH_3GeH_3 можно получить аналогичным способом, используя смесь SiH_4 и GeH_4, однако циклические и ненасыщенные гидриды до сих пор не получены. Германы менее летучи, чем соответствующие силаны (см. таблицу на с. 354), и, как это ни странно, менее реакционноспособны. Так, в отличие от SiH_4 и SnH_4, GeH_4 не воспламеняется на воздухе и не реагирует с водными растворами кислот или 30%-ным водным NaOH. Он действует как кислота в жидком NH_3, давая ионы NH_4^+ и GeH_3^-, и взаимодействует со щелочными металлами (в жидком NH_3 или $MeOC_2H_4OMe$) с образованием соединений $MGeH_3$. Последние (как и соответствующие производные кремния $MSiH_3$) представляют собой белые кристаллические вещества, которые находят широкое применение в синтетической химии. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что $KGeH_3$ и $RbGeH_3$ имеют структуру типа NaCl (подразумевается свободное вращение

ионов GeH_3^-), а $CsGeH_3$ — редкую структуру типа TlI (с. 230). Вычисленный «ионный» радиус 0,229 нм подчеркивает сходство с SiH_3^- (0,226 нм), об этом же свидетельствуют данные по величине валентных углов, полученные методом широкополосного ЯМР: SiH_3^- 94±4° (для изоэлектронного PH_3 93,5°); GeH_3^- 92,5±4° (для изоэлектронного AsH_3 91,8°) [19].

Свойство	GeH_4	Ge_2H_6
Т. пл., °C	–164,8	–109
Т. кип., °C	–88,1	29
Плотность (T, °C), г·см$^{-3}$	1,52 (–142°)	1,98 (–109°)

Свойство	Ge_3H_8	Ge_4H_{10}	Ge_5H_{12}
Т. пл., °C	–105,6	–	–
Т. кип., °C	110,5	176,9	234
Плотность (T, °C), г·см$^{-3}$	2,20 (–105°)	–	–

Гидрогалогениды германия GeH_xX_{4-x} (X = Cl, Br, I; x = 1, 2, 3) представляют собой бесцветные летучие, реакционноспособные жидкости. Их получают взаимодействием Ge, GeX_2 или GeH_4 с HX и используют в качестве удобных промежуточных соединений в синтезах (ср. с SiH_3I). Например, гидролиз GeH_3Cl приводит к $O(GeH_3)_2$; возможны также различные реакции обмена с солями Ag или, что более эффективно, Pb^{II}; например, взаимодействие GeH_3Br с PbO, $Pb(OAc)_2$ и $Pb(NCS)_2$ дает $O(GeH_3)_2$, $GeH_3(OAc)$) и $GeH_3(SCN)$ соответственно. Обработка последнего соединения с помощью MeSH или $[Mn(CO)_5H]$ приводит к GeH_3SMe или $[Mn(CO)_5(GeH_3)]$. Известны также разнообразные фосфиновые производные германов, например $R_nGe(PH_2)_{4-n}$, где R = Alk или H. Новое соединение германимин $CF_3N{=}GeH_2$, представляющее собой бесцветный газ, было синтезировано взаимодействием смеси (1 : 1) GeH_4 и CF_3NO в запаянной трубке при 120 °C (еще одним продуктом реакции была H_2O). Присоединение HI к двойной связи Ge=N дает CF_3NHGeH_2I [20].

Бинарные гидриды олова значительно менее устойчивы. Восстановление $SnCl_4$ эфирным раствором $LiAlH_4$ дает SnH_4 с выходом 80–90%. $SnCl_2$ аналогичным образом реагирует с водным раствором $NaBH_4$. SnH_4 (т. пл. –146 °C, т. кип. –52,5 °C) при комнатной температуре медленно разлагается на Sn и H_2; он не взаимодействует с разбавленными водными кислотами и щелочами, но разрушается под действием более концентрированных растворов. SnH_4 может служить восстановителем. Sn_2H_6 еще менее устойчив, а высшие гомологи пока не получены. Напротив, оловоорганические гидриды более устойчивы; термолизом Ph_2SnH_2 были получены высшие гомологи вплоть до $H(SnPh_2)_6H$. Оловоорганические гидриды R_nSnH_{4-n} обычно получают восстановлением соответствующего оловоорганического хлорида действием $LiAlH_4$.

PbH_4 наименее изучен среди гидридов элементов 14-й группы. Маловероятно, что он был когда-нибудь получен, иначе чем в следовых количествах при высоком разбавлении. Все методы получения MH_4 для других элементов группы в случае свинца не приводят к успеху даже при низких температурах. Алкильные производные R_2PbH_2 и R_3PbH можно получить из соответствующих галогенидов и $LiAlH_4$ при –78 °C или по реакциям обмена с Ph_3SnH, например:

$$Bu^n_3PbX + Ph_3SnH \longrightarrow Bu^n_3PbH + Ph_3SnX$$

Me_3PbH (т. пл. ~–106 °C, выше –30 °C разлагается) и Et_3PbH (т. пл. ~–145 °C; разлагается выше –20 °C) легко присоединяются к алкенам и алкинам (гидроплюмбирование), образуя устойчивые свинецорганические соединения с четырьмя органическими заместителями у атома Pb.

10.3.2. Галогениды и родственные комплексы

Германий, олово и свинец образуют два ряда галогенидов: MX_2 и MX_4. Соединения PbX_2 более устойчивы, чем PbX_4, в то время как для германия соотношение противоположное, что согласуется с общей закономерностью увеличения устойчивости дигалогенидов в ряду $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$. Из-

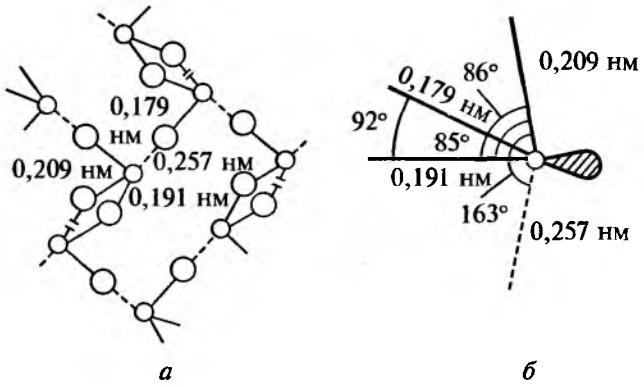
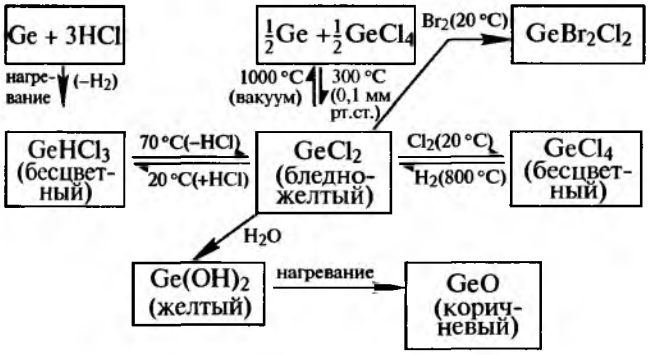


Рис. 10.2. Кристаллическая структура GeF_2: *а* — проекция вдоль цепей; *б* — координационное окружение атома Ge (псевдо-тригональная бипирамида). Расстояния до необобществленных атомов F заметно короче (0,179 нм), чем расстояния в цепи; присутствует слабое взаимодействие (0,257 нм), объединяющее цепи в трехмерную структуру

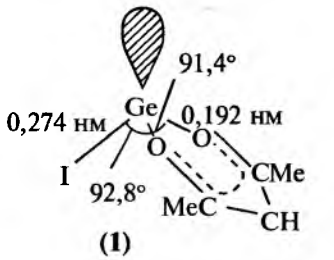
вестны также многочисленные комплексные галогениды как для M^{II}, так и для M^{IV}.

Галогениды германия

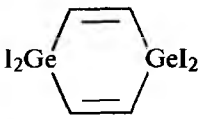
GeF_2 образуется в виде летучего белого твердого вещества (т. пл. 110 °C) при действии GeF_4 на порошок Ge при 150–300 °C; он имеет уникальную структуру, в которой тригональные пирамиды $\{GeF_3\}$ сочленяются двумя атомами F и образуют бесконечные спиральные цепи (рис. 10.2). Бледно-желтый $GeCl_2$ можно получить аналогичным образом при 300 °C или термическим разложением $GeHCl_3$ при 70 °C. Характерные реакции $GeCl_2$ суммированы на схеме.



Дибромид $GeBr_2$ получают восстановлением $GeBr_4$ или $GeHBr_3$ цинком или действием HBr на избыток Ge при 400 °C; дибромид германия — желтое твердое вещество (т. пл. 122 °C), которое диспропорционирует на Ge и $GeBr_4$ при 150 °C, присоединяет HBr при 40 °C и гидролизуется с образованием неустойчивого желтого соединения $Ge(OH)_2$. GeI_2 удобнее синтезировать восстановлением GeI_4 водным раствором H_3PO_2 в присутствии HI для предотвращения гидролиза. Дииодид германия возгоняется, давая яркие желто-оранжевые кристаллы, он устойчив в сухом воздухе и диспропорционирует только при нагревании (выше 550 °C). Была определена структура лимонно-желтого мономерного соединения [Ge(acac)I] (**1**), содержащего 3-координированный Ge^{II} в пирамидальном окружении [21]. GeI_2 окисляется до GeI_4 водным раствором смеси KI и HCl; он образует многочисленные аддукты с азотсодержащими лигандами и взаимодействует с C_2H_2 при 140 °C, давая соединение, которое первоначально сочли трехчленным гетероциклом $\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}\!\!>\!GeI_2$, однако впоследствии методом масс-спектрометрии была определена его необычная димерная структура (**2**).



(1)



(2)

Тройные галогениды Ge^{II} $MGeX_3$ (M = Rb, Cs; X = Cl, Br, I) существуют в нескольких полиморфных модификациях, которые имеют различные искаженные структуры типа перовскита (т. 2, с. 301). В этом проявляется эффект неподеленной электронной пары на атоме Ge^{II} [22]. Так, при комнатной температуре в ромбоэдрическом $CsGeI_3$ три связи Ge–I имеют длину 0,275 нм и три — 0,327 нм, в то время как в высокотемпературной (выше 277 °C) кубической форме шесть связей Ge–I с длиной 0,320 нм. Причина в изменении положения атомов Ge (обратимый переход от порядка к разупорядочению). Аналогично $RbGeI_3$ в зависимости от температуры существует в нескольких формах: лимонно-желтая ромбическая (ниже –92 °C), бордово-красная ромбическая перовскитоподобная (от –92 до –52 °C), черная ромбоэдрическая (от –52 до –29 °C) и черная кубическая со структурой перовскита от –29 до 61 °C, когда соединение разлагается. В желтой форме одно расстояние Ge–I 0,281 нм, четыре — 0,306 нм и одно — 0,327 нм, в то время как в красной форме три расстояния Ge–I 0,287 нм и три — 0,324 нм. Все соединения легко получить нагреванием $Ge(OH)_2$ с MX в водном растворе HX.

Тетрагалогениды германия получают прямым взаимодействием простых веществ или по реакции водного HX с GeO_2. Более легкие представители ряда — бесцветные летучие жидкости, а GeI_4 — твердое вещество оранжевого цвета (ср. с CX_4, SiX_4). Все тетрагалогениды легко гидролизуются, а $GeCl_4$ служит важным промежуточным соединением в синтезе германоорганических соединений с участием LiR или RMgX. Известно много смешанных галогенидов и гидрогалогенидов, а также комплексов типа GeF_6^{2-}, $GeCl_6^{2-}$, *транс*-L_2GeCl_4 и L_4GeCl_2 (L — третичный амин или пиридин). Встречаются и необычные комплексы со смешанной валентностью, например Ge_5F_{12}, т.е. $[(GeF_2)_4GeF_4]$; этот комплекс содержит искаженные квадратные пирамиды $\{:Ge^{II}F_4\}$ со свободной электронной парой, направленной в противоположную сторону от атомов F в основании; Расстояния Ge^{II}–F равны 0,181, 0,195, 0,220 и 0,245 нм; атом Ge^{IV} находится в центре слегка искаженного октаэдра (Ge^{IV}–F 0,171 –0,180 нм, угол F–Ge–F 87,5–92,5°). Структура в целом объединена мостиковыми атомами F [23].

Свойство	GeF_4	$GeCl_4$
Т. пл., °С	–15 (4 атм)	–49,5
Т. кип., °С	–36,5 (возг.)	83,1
Плотность (T, °С), г·см$^{-3}$	2,126 (0°)	1,844 (30°)

Свойство	$GeBr_4$	GeI_4
Т. пл., °С	26	146
Т. кип., °С	186	~400
Плотность (T, °С), г·см$^{-3}$	2,100 (30°)	4,322 (26°)

Галогениды олова

Структурная химия галогенидов Sn^{II} особенно сложная отчасти из-за стереохимической активности (или неактивности) свободной электронной пары и отчасти из-за склонности Sn^{II} увеличивать свое КЧ путем полимеризации в более крупные структурные единицы (циклы или цепи). Так, первая и вторая энергии ионизации Sn (с. 351) очень близки к соответствующим величинам для Mg (с. 114), но Sn^{II} редко обладает конфигурацией, типичной для сферически симметричного иона, так как свободная электронная пара ($5s^2$ в свободном ионе в газовой фазе) легко «искажается» в конденсированной фазе. Это можно описать как искажение в поле лигандов или как частичное проявление «p-характера». Кроме того свободная пара может действовать как донор по отношению к вакантным орбиталям, а вакантные третья 5p-орбиталь и 5d-орбитали могут действовать как акцепторы при образовании дополнительных ковалентных связей. Хорошим примером служат аддукты $[SnX_2(NMe_3)]$ (X = Cl, Br, I): атом Sn^{II}, который принимает пару электронов от лиганда NMe_3, может сам служить донором по отношению к сильной кислоте Льюиса, при этом образуется двойной аддукт типа $[BF_3\{\leftarrow SnX_2(\leftarrow NMe_3)\}]$ (X = Cl, Br, I) [24]. Более сложные примеры обсуждаются ниже в этом разделе.

Дифторид SnF_2 (который получают в виде бесцветных моноклинных кристаллов выпариванием раствора SnO в 40%-ном водном HF) состоит из тетрамеров Sn_4F_8, связанных между собой более слабыми взаимодействиями Sn–F [25]; тетрамеры представляют собой гофрированные 8-членные циклы из чередующихся атомов Sn и F (рис. 10.3); каждый атом Sn окружен сильно искаженным октаэдром из атомов F (одно расстояние $Sn–F_t$ 0,205 нм, два $Sn–F_\mu$ ~0,218 нм и три намного более длинных Sn···F в интервале 0,240–0,329 нм), вероятно, в этом проявляется влияние свободной электронной пары. В водных растворах, содержащих ионы F^-, преобладающая частица — очень устойчивый пирамидальный комплекс SnF_3^-, но кристаллизация сопровождается дальнейшей конденсацией. Например, кристаллизация SnF_2 из водных растворов, содержащих NaF, дает не $NaSnF_3$, как предполагали ранее, а $NaSn_2F_5$ или $Na_4Sn_3F_{10}$ в зависимости от условий. Частицу $\{Sn_2F_5\}$ в первом соединении можно рассматривать как дискретный ион $[Sn_2F_5]^-$ или как ион F^-, координированный к двум молекулам SnF_2 (рис. 10.4, *а*): каждый атом Sn находится в тригонально-бипирамидальном окружении с двумя наиболее близкими атомами F_t, одним атомом F_μ на большем расстоянии и тремя еще более удаленными атомами (0,253, 0,298 и 0,301 нм). Напротив, в соединении $Na_4Sn_3F_{10}$ присутствуют дискретные группировки из трех сочлененных вершинами квадратно-пирамидальных частиц $\{SnF_4\}$ (рис. 10.4, *б*), хотя значительные различия в расстояниях Sn–F могут указывать на выделение цент-

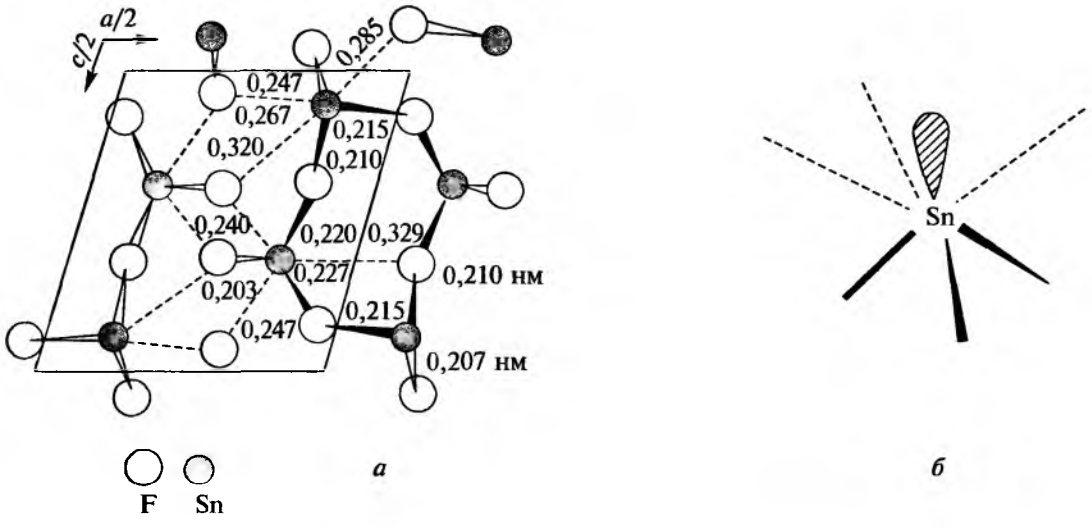
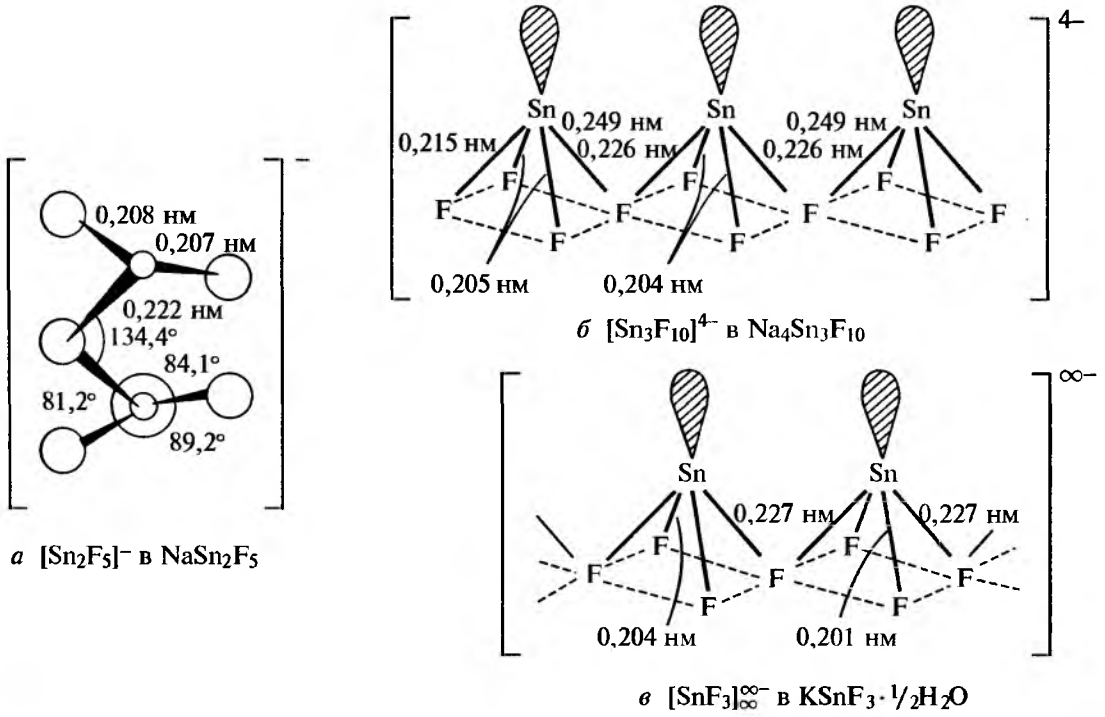


Рис. 10.3. Структура SnF_2: *а* — взаимосвязанные циклы $\{Sn_4F_4(F_4)\}$ (расстояния указаны в нм); *б* — несимметричное (3+3) координационное окружение атома Sn



а $[Sn_2F_5]^-$ в $NaSn_2F_5$

б $[Sn_3F_{10}]^{4-}$ в $Na_4Sn_3F_{10}$

в $[SnF_3]_\infty^{\infty-}$ в $KSnF_3 \cdot {}^1/_2H_2O$

Рис. 10.4. Строение некоторых фторсодержащих комплексов Sn^{II}

рального фрагмента SnF_4^{2-}, связанного слабыми мостиковыми взаимодействиями с двумя терминальными группами SnF_3^-. В аналогичной системе с KF кристаллизуется соединение $KSnF_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, в структуре которого квадратные пирамиды объединены мостиковыми связями в бесконечную цепь (рис. 10.4, *в*). (Основное применение SnF_2 находит в зубных пастах и различных стоматологических препаратах, он служит для предотвращения деминерализации зубов и развития кариеса.)

Тетрафторид SnF_4 описан на с. 359. Известно также несколько интересных соединений со смешанной валентностью, например Sn_3F_8 (т.е. $Sn_2^{II}Sn^{IV}F_8$), которое образуется при окислении растворов SnF_2 в безводной HF фтором, кислородом или даже SO_2 при комнатной температуре. Структура состоит из приблизительно правильных октаэдров $\{Sn^{IV}F_6\}$, соединенных мостиками в *транс*-положении с пирамидами $\{Sn^{II}F_3\}$, которые сами образуют цепь $Sn^{II}F$ (Sn^{IV}–F 0,196 нм, Sn^{II}–F 0,210, 0,217, 0,225 нм и слабое взаимодействие $Sn^{II}\cdots F$ 0,255–0,265 нм) [26]. Еще один пример — α-Sn_2F_6 (т.е. $Sn^{II}Sn^{IV}F_6$), который при 112 °C переходит в β-Sn_2F_6, а при 197 °C — в γ-Sn_2F_6. Исследования методом высокотемпературной нейтронографии [27] показали, что последняя фаза имеет упорядоченную структуру типа ReO_3 (т. 2, с. 379) с октаэдрической координацией атомами F атомов Sn обоих типов (Sn^{II}–F 0,229 нм, Sn^{IV}–F 0,186 нм). В β-фазе также октаэдрическая координация, а структура родственна ромбоэдрическому $LiSbF_6$.

Хлориды олова(II) также весьма сложны по строению (рис. 10.5). В газовой фазе $SnCl_2$ существует в виде уголковых молекул, но кристаллическое вещество (т. пл. 246 °C, т. кип. 623 °C) имеет слоистую структуру с цепями из сочлененных вершинами тригонально-пирамидальных групп $\{SnCl_3\}$. Дигидрат также имеет трехкоординационную структуру, причем только одна молекула H_2O непосредственно связана с атомом Sn^{II} (рис. 10.5, *в*). Нейтральные аквакомплексы образуют двойные слои; другие молекулы воды располагаются между ними и вместе с координированными молекулами H_2O формируют двумерную сетку из водородных связей (O–H···O 0,274, 0,279 и 0,280 нм) [28]. Если лиганд H_2O замещается ионом Cl^-, получается пирамидальный ион $SnCl_3^-$ (изоэлектронный $SbCl_3$), например в $CsSnCl_3$ (рис. 10.5, *г*). Этот ион, по-видимому, не склонен присоединять еще один лиганд. Так, было показано, что структура соединения $K_2SnCl_4 \cdot H_2O$ состоит из пирамидальных ионов $SnCl_3^-$ и «изолированных» ионов Cl^-, т.е. $K_2[SnCl_3]Cl \cdot H_2O$ с расстоянием Sn–Cl 0,259 нм и углом Cl–Sn–Cl ~85°. Взаимодействие $[Co(en)_3]Cl_3$ и $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в избытке HCl дает $[Co(en)_3]^{3+}[SnCl_3]^-(Cl^-)_2$. Однако реакция родственного комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $SnCl_2$ в водном растворе, содержащем HCl и NaCl, приводит к $[Co(NH_3)_6]^{3+}[SnCl_4]^{2-}(Cl^-)$, где анион $[SnCl_4]^{2-}$ имеет строение искаженной псевдотригональной бипирамиды (рис. 10.5, *д*), причем аксиальный угол Cl–Sn–Cl равен 164,7° [29]. Известен также мостиковый биядерный анион

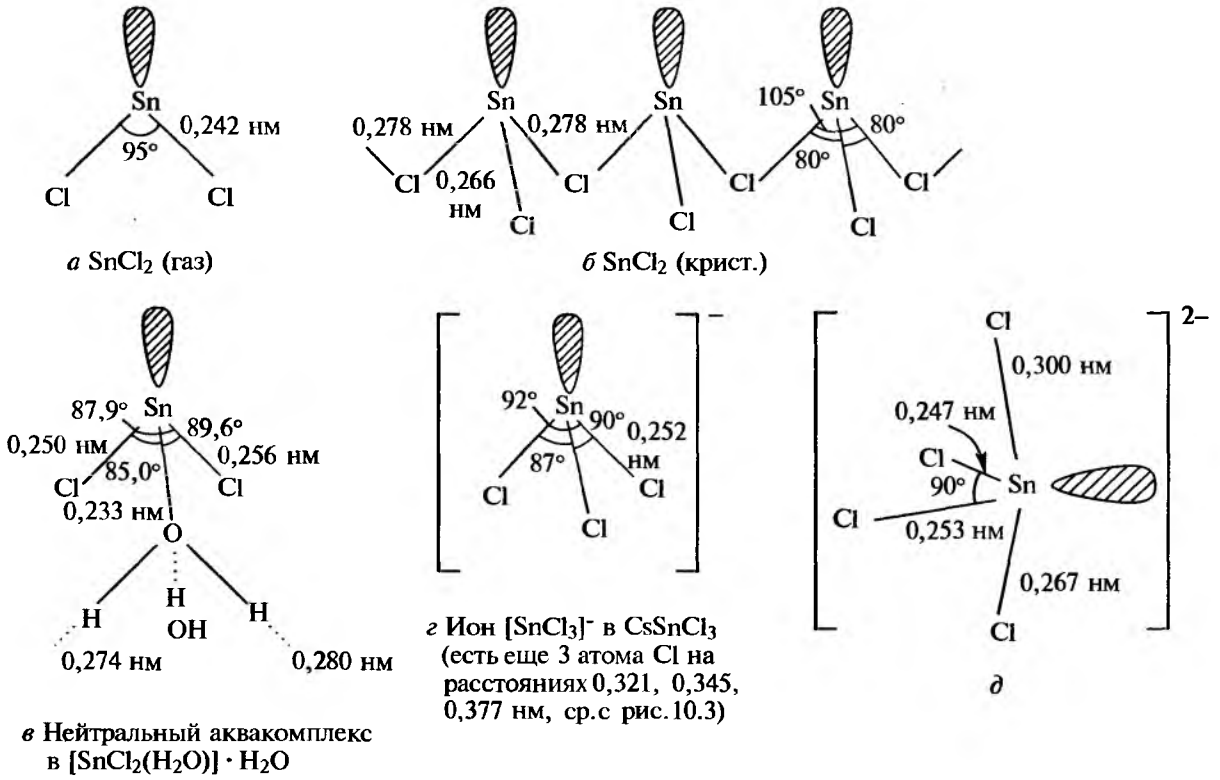


Рис. 10.5. Строение $SnCl_2$ и некоторых хлорсодержащих комплексов Sn^{II}

$[Sn_2Cl_5]^-$, т.е. $[Cl_2Sn(\mu\text{-}Cl)\ SnCl_2]^-$ [30], как в аналогичном ионе $[Sn_2F_5]^-$ (см. рис. 10.4, *а*). Благодаря свободной электронной паре $SnCl_3^-$ сам может действовать как лиганд; например, он может заменить PPh_3 у центрального атома Au в кластерном катионе $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$, при этом образуется $[Au_8(PPh_3)_7(SnCl_3)]^+$ [31]. Очень интересны также комплексы с краун-эфирами (с. 100), например $[Sn(18\text{-краун-}6)Cl]^+[SnCl_3]^-$, в котором катион содержит 7-координированный Sn^{II} в гексагонально-пирамидальном окружении [32].

$SnCl_2$ интересен не только своей структурой, он широко применяется как удобный мягкий восстановитель в кислой среде. Дигидрат $SnCl_2$ доступен в виде готового реактива, его используют в электролитических ваннах для лужения, в качестве сенсибилизатора при серебрении зеркал, для покрытия пластмасс и как стабилизатор аромата туалетного мыла. Безводный дихлорид олова можно получить или дегидратацией с использованием уксусного ангидрида, или прямым взаимодействием нагретого олова с сухим HCl.

Чистый $SnBr_2$ — это твердое вещество белого цвета (т. пл. 216 °C, т. кип. 620 °C) со слоистой структурой, однако детали последней неизвестны. Дибромид олова образует множество гидратов (например, $3SnBr_2 \cdot H_2O$, $2SnBr_2 \cdot H_2O$, $6SnBr_2 \cdot 5H_2O$), во всех этих соединениях координационное окружение Sn^{II} представляет собой искаженную тригональную призму из шести атомов Br, одна или две грани которой «накрыты» атомом Br или молекулой H_2O, третья грань остается свободной (по-видимому, потому, что в этом направлении располагается свободная электронная пара) [33]. Подобная псевдо-9-координационная структура характерна для $3PbBr_2 \cdot 2H_2O$. Напротив, в структуре $NH_4SnBr_3 \cdot H_2O$ атомы Sn^{II} окружены тетрагональными пирамидами из пяти атомов Br, причем пирамиды образуют цепи, сочленяясь ребрами оснований; Sn^{II} слегка приподнят над основанием пирамиды, расстояния $Sn–Br_{осн}$ составляют 0,304–0,350 нм, а $Sn–Br_{верш}$ 0,269 нм. Ионы NH_4^+ и молекулы воды располагаются рядами между цепями.

SnI_2 образуется в виде ярко-красных игольчатых кристаллов (т. пл. 316 °C, т. кип. 720 °C), когда олово нагревают с иодом в 2 М HCl. Структура дииодида олова уникальна. Одна треть атомов Sn имеет почти правильное октаэдрическое окружение в цепях, подобных структуре рутила (два расстояния Sn–I 0,3147 нм, четыре — 0,3174 нм, все углы близки к 90°); эти цепи, в свою очередь, соединены двойными цепями, в состав которых входят остальные атомы Sn, являющиеся семикоординационными (пять атомов I расположены с одной стороны на расстояниях 0,3004–0,3251 нм и два атома I более удаленные — 0,3718 нм) [34]. Следует особо отметить меньшее искажение октаэдрических позиций в этой структуре; этот факт служит приме-

ром следующего наблюдения: искажение обычно меньше в соединениях, содержащих тяжелые галогены и халькогены, поскольку в них свободная электронная пара на Sn^{II} может быть делокализована в низшей по энергии зоне кристалла. Соответственно SnTe — это металлоид с кубической структурой типа NaCl, а $CsSn^{II}Br_3$ имеет идеальную кубическую структуру перовскита (т. 2, с. 301) [35]; последнее соединение образует черные с металлическим блеском кристаллы, обладающие при комнатной температуре электропроводностью полуметалла ($\sim 10^3$ Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$), что, как полагают, объясняется заселенностью низкой по энергии зоны проводимости, сформированной в результате перекрывания «пустых» $t_2(5d)$-орбиталей брома. Примечательно, что структура $Cs_2Sn^{IV}Br_6$ очень похожа на структуру $CsSn^{II}Br_3$ (т.е. $Cs_2Sn^{II}{}_2Br_6$), в которой занята лишь половина позиций Sn; первое из этих соединений представляет собой белое непроводящее вещество, так как отсутствуют несвязывающие электроны с высокой энергией, которые могли бы заполнить зону проводимости. Аналогично вещества желтого цвета $CsSn^{II}I_3$, $CsSn_2^{II}Br_5$, $Cs_4Sn^{II}Br_6$ и различные по составу соединения системы $CsSn_2^{II}X_5$ (X = Cl, Br) при нагревании превращаются в черные металлоиды, и даже желтый моноклинный $CsSnCl_3$ (рис. 10.5, *г*) при 90 °C переходит в темное вещество с кубической структурой перовскита. При растворении SnX_2 в водном HX образуются пирамидальные ионы SnX_3^-; путем подбора соответствующей смеси галогенидов с последующей экстракцией диэтиловым эфиром были получены и исследованы методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{119}Sn все 10 анионов тригалогеностаннатов(II) $[SnCl_xBr_yI_z]^-$ ($x+y+z=3$) [36].

Галогениды олова(IV) менее необычны. SnF_4 (получаемый действием безводного HF на $SnCl_4$) — чрезвычайно гигроскопичное белое кристаллическое вещество, которое возгоняется выше 700 °C. SnF_4 (в отличие от CF_4, SiF_4 и GeF_4) обладает полимерной структурой с октаэдрической координацией атомов Sn; структурные фрагменты $\{SnF_6\}$ объединены в плоские слои путем сочленения по ребрам, лежащим в экваториальной плоскости (Sn–F_μ 0,202 нм), при этом остальные два терминальных атома F находятся в *транс*-положении выше и ниже атома Sn (Sn–F_t 0,188 нм). Остальные галогениды SnX_4 можно получить прямым взаимодействием простых веществ, они представляют собой летучие жидкости или твердые вещества, состоящие из тетраэдрических молекул. Сходство с тетрагалогенидами кремния и германия очевидно. Все соединения легко гидролизуются, однако из кислых растворов можно выделить некоторые гидраты, например $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SnBr_4 \cdot 4H_2O$. Известен широкий спектр комплексов тетрагалогенидов олова с разнообразными органическими и неорганическими лигандами, в частности 6-координационные *цис*- и *транс*-L_2SnX_4 и редкие комплексы состава 1 : 1 $LSnX_4$. Стереохимия комплексов изучалась ИК и мёссбауэровской спектроскопией и, когда это было возможно, проводился рентгеноструктурный анализ. Октаэдрические комплексы SnX_6^{2-} (X = Cl, Br, I) также хорошо изучены в сочетании с различными катионами. Пятикоординационные тригонально-бипирамидальные комплексы менее характерны для Sn^{IV}, однако были обнаружены $SnCl_5^-$ и $Me_2SnCl_3^-$. В спироциклическом дитиолатном комплексном анионе $[(MeC_6H_3S_2)_2SnCl]^-$ методом рентгеноструктурного анализа было найдено необычное координационное окружение Sn^{IV} в виде квадратной пирамиды: атом Cl занимает апикальную позицию, а атом Sn располагается немного выше плоскости четырех атомов S (среднее значение угла Cl–Sn–S 103°) [37]. Подобная геометрия была обнаружена у Si^{IV} (с. 315) и Ge^{IV} в $[(C_6H_4O_2)_2GeCl]^-$.

Свойство	SnF_4	$SnCl_4$
Цвет	Белый	Бесцветный
Т. пл., °C	–	–33,3
Т. кип., °C	~705 (возг.)	114
Плотность (T, °C), г · см$^{-3}$	4,78 (20°)	2,234 (20°)
Sn–X, нм	0,188, 0,202	0,231

Свойство	$SnBr_4$	SnI_4
Цвет	Бесцветный	Коричневый
Т. пл., °C	31	144
Т. кип., °C	205	348
Плотность (T, °C), г · см$^{-3}$	3,340 (35°)	4,56 (20°)
Sn–X, нм	0,244	0,264

Галогениды свинца

В соответствии с отмеченной выше закономерностью дигалогениды PbX_2 намного устойчивее термически и химически, чем тетрагалогениды PbX_4. Действительно, среди последних устойчив только PbF_4 (желтое вещество с т. пл. 600 °C); $PbCl_4$ (желтая маслянистая жидкость, т. пл. –15 °C) устойчив лишь ниже 0 °C, выше 50 °C разлагается на $PbCl_2$ и Cl_2; $PbBr_4$ еще менее устойчив, а существование PbI_4 весьма сомнительно (ср. с TlI_3, с. 228). Устойчивость Pb^{IV} значительно выше в координационных соединениях. Так, прямое хлорирование $PbCl_2$ в водном растворе HCl с последующим добавлением хлорида щелочного металла дает устойчивые желтые соли M_2PbCl_6 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4), которые служат удобным источником Pb^{IV}. Напротив,

дигалогениды PbX_2 — устойчивые кристаллические соединения, которые легко получаются в виде нерастворимых осадков при обработке любой растворимой в воде соли Pb^{II} соответствующим галогеноводородом или галогенидом. Как и в случае олова, первые две энергии ионизации свинца очень близки к соответствующим величинам для Mg; более того, радиус Pb^{II} при КЧ 6 (0,119 нм) практически равен радиусу Sr^{II} (0,118 нм), и влияние свободной электронной пары на структуры проявляется в меньшей степени. Так, α-PbF_2, $PbCl_2$ и $PbBr_2$ образуют бесцветные ромбические кристаллы, в которых Pb^{II} окружен девятью атомами X по вершинам трехшапочной тригональной призмы. На самом деле девять атомов X не эквидистантны: семь из них расположены ближе к атому Pb, а два — несколько дальше. Такая координация (7+2) характерна для структур BaX_2 (X = Cl, Br, I), $EuCl_2$, CaH_2 и т.д. (см. также гидраты бромида олова(II), с. 358).

Высокотемпературная β-форма PbF_2 имеет кубическую структуру типа флюорита (CaF_2) с 8-координированным атомом Pb^{II}. PbI_2 (желтое вещество) обладает слоистой гексагональной структурой типа CdI_2. Подобно многим галогенидам тяжелых металлов $PbCl_2$ и $PbBr_2$ относятся к фоточувствительным материалам: под действием видимого или УФ излучения выделяется металлический Pb. PbI_2 — фотопроводник, он разлагается при освещении зеленым светом ($\lambda_{max} = 494{,}9$ нм). Были получены и исследованы многие смешанные галогениды, например PbFCl, PbFBr, PbFI, $PbX_2 \cdot 4PbF_2$ и т.д. PbFCl имеет характерную тетрагональную слоистую структуру, в которой часто кристаллизуются соединения, содержащие крупный катион и два аниона разного размера [38]; на низкой растворимости PbFCl в воде (37 мг в 100 $см^3$ при 25 °C) основан гравиметрический метод определения фтора. Интересно также отметить, что на примере PbF_2 впервые была обнаружена ионная проводимость раствора кристаллического соединения (М. Фарадей, 1838 г.).

Свойство	PbF_2	$PbCl_2$
Т. пл., °C	818	500
Т. кип., °C	1290	953
Плотность, г · $см^{-3}$	8,24 (α), 7,77 (β)	5,85
Растворимость в H_2O	64 (20°)	670 (0°)
(T, °C), мг в 100 $см^3$		3200 (100°)

Свойство	$PbBr_2$	PbI_2
Т. пл., °C	367	400
Т. кип., °C	916	860–950 (разлаг.)
Плотность, г · $см^{-3}$	6,66	6,2
Растворимость в H_2O	455 (20°)	44 (0°)
(T, °C), мг в 100 $см^3$	4710 (100°)	410 (100°)

Pb^{II}, по-видимому, образует комплексы, поразительно разнообразные по стехиометрии, однако структурные данные, как правило, отсутствуют. Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br, I) имеет структуру типа K_4CdCl_6 с дискретными ионами $[Pb^{II}X_6]^{4-}$. В $CsPb^{II}X_3$ у атома Pb также октаэдрическая координация (перовскитоподобная структура, см. т. 2, с. 301), однако иногда наблюдается заметное искажение, как в желтой низкотемпературной форме $CsPbI_3$, которая имеет структуру NH_4CdCl_3 с тремя разными расстояниями Pb–I: 0,301, 0,325 и 0,342 нм. Следует отметить желто-оранжевое кристаллическое соединение суммарного состава $[Co(en)_3PbCl_5 \cdot 1{,}5H_2O]$, которое в действительности содержит необычный цепочечный анион $[Pb_2Cl_9]_n^{5n-}$ и должно быть записано как $[Co(en)_3]_2[Pb_2Cl_9]Cl \cdot 3H_2O$ [40]. Известно также много тройных соединений, например $Pb^{II}_{13}O_{10}Br_6$ [41].

10.3.3. Оксиды и гидроксиды

Монооксид германия GeO получается в виде желтого сублимата, если порошкообразные Ge и GeO_2 нагреть до 1000 °C, дальнейшее нагревание при 650 °C приводит к темно-коричневому кристаллическому GeO. Данное соединение можно также получить дегидратацией $Ge(OH)_2$ (с. 355), однако оба соединения не изучены достаточно подробно. Они являются восстановителями; GeO выше 700 °C быстро диспропорционирует на Ge и GeO_2. Диоксид GeO_2 изучен намного лучше; в целом по химическим свойствам оксиды Ge^{IV} и Si^{IV} очень похожи. Так, гексагональная форма GeO_2 имеет 4-координационную структуру β-кварца (с. 323), тетрагональная форма GeO_2 обладает 6-координационной рутилоподобной структурой стишовита (с. 323), а стеклообразный GeO_2 напоминает SiO_2 в аналогичном состоянии. Были получены германиевые аналоги всех основных типов силикатов и алюмосиликатов (с. 326–338). Be_2GeO_4 и Zn_2GeO_4 имеют соответственно структуры фенакита и виллемита с «изолированными» частицами $\{GeO_4\}$; Sc_2GeO_7 кристаллизуется в структуре тортвейтита; $BaTiGe_3O_9$ содержит циклические ионы, подобные тем, что присутствуют в бенитоите, а цепочечная структура $CaMgGe_2O_6$ похожа на структуру диопсида. Более того, две кристаллические модификации Ca_2GeO_4 изоструктурны двум модификациям Ca_2SiO_4, а Ca_3GeO_5 кристаллизуется по крайней мере в четырех из известных форм Ca_3SiO_5. Химические реакции, в которых участвуют два ряда соединений, также очень похожи.

Монооксид олова SnO существует в нескольких модификациях. Наиболее известная иссиня-черная

тетрагональная форма образуется при щелочном гидролизе солей Sn^{II} до гидратированного оксида с последующей дегидратацией в отсутствие воздуха. Ее структура состоит из квадратно-пирамидальных фрагментов $\{SnO_4\}$, образуюших параллельные слои, атомы Sn^{II} занимают апикальные положения и размещаются поочередно выше или ниже слоя из атомов O (рис. 10.6). Расстояние Sn–Sn между атомами олова из соседних слоев равно 0,370 нм, что очень близко к соответствующей величине для β-Sn (с. 351). Структуру можно также описать как структуру флюорита, в которой отсутствует половина анионных слоев. При нагревании белого гидратированного оксида образуется метастабильная красная модификацмя SnO; она, по-видимому, имеет аналогичную структуру и может быть превращена в иссиня-черную форму нагреванием, действием давления, обработкой сильной щелочью или просто посредством контакта с устойчивой формой. Обе формы окисляются до SnO_2 при нагревании на воздухе до ~300 °C, но при нагревании в отсутствие O_2 соединение диспропорционирует подобно GeO. Были получены различные оксиды, содержащие Sn в смешанной степени окисления, наиболее подробно изучен Sn_3O_4, т.е. $Sn_2^{II}Sn^{IV}O_4$.

Оксид и гидроксид олова(II) амфотерны; они легко растворяются в водных растворах кислот с образованием Sn^{II} или соответствующих комплексов и в щелочах, давая пирамидальные ионы $Sn(OH)_3^-$; при промежуточных значениях pH образуются конденсированные частицы типа $[(OH)_2SnOSn(OH)_2]^{2-}$, $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ и т.п. Гидратированный оксид обычно по составу близок к формуле $3SnO \cdot H_2O$; методом рентгеноструктурного анализа было показано, что он содержит псевдокубические кластеры Sn_6O_8, подобные $Mo_6Cl_8^{4+}$ (т. 2, с. 355), с восьмью атомами O, расположенными над центрами граней октаэдра Sn_6, между собой кластеры объединены водородными связями; в целом получается формула $Sn_6O_8H_4$. Можно считать, что данное соединение образуется путем депротонирования и конденсации двух ионов $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$ при увеличении pH:

$$2[Sn_3(OH)_4]^{2+} + 4OH^- \longrightarrow [Sn_6O_8H_4] + 4H_2O$$

(Гидролиз солей Pb^{II} приводит к другим структурам, см. с. 371.) Маловероятно, что можно получить чистый $Sn(OH)_2$ из водных растворов, однако его можно получить в виде белого аморфного вещества посредством безводного синтеза с использованием металлоорганических реагентов [42]:

$$2Me_3SnOH + SnCl_2 \xrightarrow{\text{ТГФ}} Sn(OH)_2 + 2Me_3SnCl$$

Касситерит SnO_2 — главная оловянная руда; он кристаллизуется в структуре рутила (т. 2, с. 299). SnO_2 нерастворим в воде и разбавленных кислотах или щелочах, но легко растворяется в расплавах щелочей, образуя станнаты $M_2^ISn(OH)_6$. Напротив, водные растворы солей олова(IV) при гидролизе дают белый осадок гидратированного оксида Sn^{IV}, который легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах, демонстрируя амфотерные свойства олова(IV). Соединение $Sn(OH)_4$ неизвестно; высушиванием геля при 110 °C можно получить соединение $SnO_2 \cdot H_2O$; дальнейшая дегидратация при температуре ~600 °C приводит к кристаллическому SnO_2. Аналогично термическая дегидратация $K_2[Sn(OH)_6]$, т.е. «$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$», дает последовательно $K_2SnO_3 \cdot H_2O$, $3K_2SnO_3 \cdot 2H_2O$ и, наконец, безводный K_2SnO_3. Последнее соединение также образуется при нагревании K_2O со SnO_2; меняя

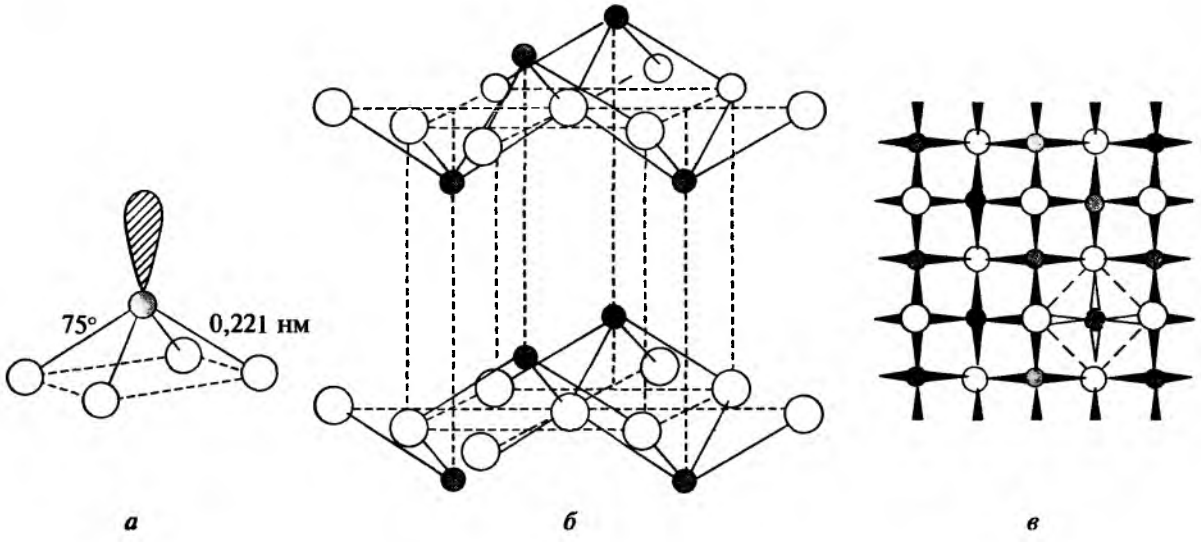
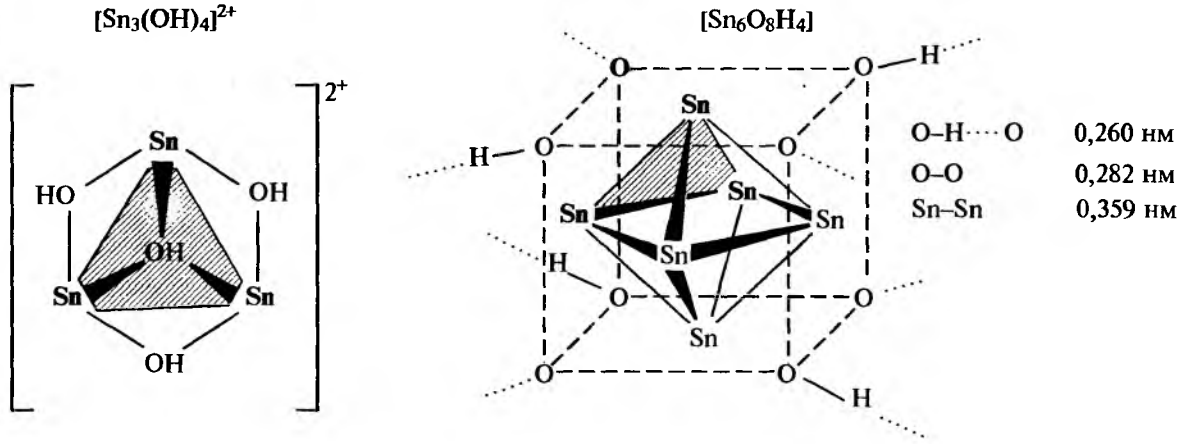


Рис. 10.6. Структура тетрагонального SnO (и PbO): *а* — квадратная пирамида $\{:SnO_4\}$; *б* — расположение пирамид в слоях; *в* — изображение плоскости отдельного слоя



соотношение реагентов, можно получить K_4SnO_4 и $K_2Sn_3O_7$. Структура K_2SnO_3 состоит из цепей $\{SnO_3\}$, образованных сочлененными по ребрам тетрагональными пирамидами $\{SnO_5\}$ (рис. 10.7); таким образом, КЧ Sn^{IV} равно 5, а не 6. Структура бесцветного соединения $RbNa_3SnO_4$, образующегося при нагревании RbSn и Na_2O_2 до 750°C, содержит тетраэдрические фрагменты SnO_4^{4-} (Sn–O 0,196 нм); так же кристаллизуются $NaLi_3SiO_4$ и $NaLi_3GeO_4$ [43]. Промышленное применение оксида и других соединений олова(IV) рассмотрено в дополнении 10.3.

Много споров идет о числе, составе и структуре оксидов свинца. PbO существует в виде тетрагональной красной формы (глет), устойчивой при комнатной температуре, и ромбической желтой формы (массикот), устойчивой выше 488 °C. Глет (т. пл. 897 °C, $d = 9{,}355$ г · см$^{-3}$) — наиболее важный оксид свинца и наиболее широко применяемое его неорганическое соединение (см. дополнение 10.4); его получают взаимодействием расплавленного свинца с воздухом или O_2 при температуре выше 600 °C; глет кристаллизуется в структуре SnO (с. 361, Pb–O 0,230 нм). Массикот ($d = 9{,}642$ г · см$^{-3}$)

Дополнение 10.3. Промышленное применение соединений олова

Оксид олова(IV) широко применяется в производстве керамики как глушитель для глазури и эмали. Поскольку SnO_2 не растворяется (или точнее, медленно растворяется) в стеклах и глазурях, он также служит основой для пигментов, например: SnO_2/V_2O_5 — желтые, SnO_2/Sb_2O_5 — серо-голубые, SnO_2/Cr_2O_3 — розовые. Цвет последних может меняться от нежного бледно-розового до темно-бордового, возможно, в них происходит замещение атомов Sn^{IV} атомами Cr^{III} и появление вакансий ионов кислорода, т.е. $[Sn^{IV}_{1-2x}Cr^{III}_{2x}O^{-II}_{2-x}(\square)_x]$. Напротив, в глазурях с оксидами ванадия и сурьмы, вероятно, происходит восстановительное замещение без образования вакансий, например $[Sn^{IV}_{1-3x}Sn^{II}_xSb^{V}_{2x}O^{-II}_2]$. На производство глазури для керамики ежегодно расходуется ~3500 т диоксида олова(IV).

Пары $SnCl_4$ используют для придания жесткости только что изготовленным стеклянным бутылкам за счет осаждения невидимой прозрачной пленки SnO_2 (< 0,1 мкм), который затем внедряется в поверхностную структуру стекла. При этом повышается прочность стекла и улучшается сопротивлению истиранию, поэтому бутылки можно делать более легкими без снижения качества. Если толщина слоя SnO_2 близка к длине волны видимого света (0,1–1 мкм), возникает эффект интерференции и стекло приобретает радужность. Более толстые пленки дают слои, обладающие электропроводностью; после легирования ионами Sb или F их можно использовать как материал для электродов, электролюминесцентных устройств (для панелей и индикаторов, применяемых в условиях низкой освещенности в авиации, кинотеатрах и т.п.), флуоресцентных ламп, антистатического стеклянного покрытия, прозрачных трубчатых печей, не подвергающейся обледенению поверхности крыльев (в самолетостроении) и т.д. Кроме того, такие толстые пленки способны отражать существенную долю ИК (теплового) излучения, оставаясь прозрачными для видимого света; они находят применение для теплоизоляции окон.

Следует отметить использование оксидов олова в качестве гетерогенных катализаторов. Наиболее давно и широко применяемые системы — это основанные на смешанном оксиде олова—ванадия катализаторы для окисления ароматических соединений (бензола, толуола, ксилола, нафталина) в процессе производства органических кислот и их ангидридов. Позже смешанные оксиды олова и сурьмы нашли применение для селективного окисления и окислительного аммонолиза пропилена до акролеина, акриловой кислоты и акрилонитрила.

Соединения олова также играют важную роль в промышленности в качестве гомогенных катализаторов. $SnCl_4$ уже много десятилетий используется как катализатор в реакциях Фриделя–Крафтса (гомогенное ацилирование, алкилирование и циклизация). Наибольшее применение в производетве нашли соли олова(II) органических кислот (ацетат, оксалат, олеат, стеарат, октаноат) в качестве гомогенных катализаторов вулканизации силиконовых каучуков и, что важнее, получения пенополиуретана. Только на последние цели расходуется ежегодно свыше 1000 т катализаторов на основе соединений олова.

Применение оловоорганических соединений (т.е. соединений, содержащих хотя бы одну связь Sn–C) обсуждается в дополнении 10.5.

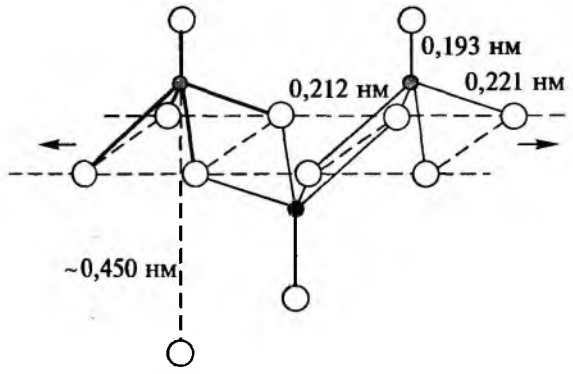


Рис. 10.7. Цепь $\{SnO_3\}$ в структуре K_2SnO_3 (и K_2PbO_3)

обладает искаженной структурой того же типа. Оксид свинца в смешанной степени окисления Pb_3O_4 (свинцовый сурик, $d = 8{,}924$ г · см$^{-3}$) получают нагреванием PbO на воздухе в отражательной печи при 450–500 °C, он находит широкое применение в качестве пигмента и грунтовки (см. дополнение 10.4). Структура Pb_3O_4 (рис. 10.8) содержит цепи из октаэдров $Pb^{IV}O_6$ (Pb–O 0,214 нм), сочлененных противоположными ребрами; цепи объединены атомами Pb^{II}, которые имеют КЧ 3 и пирамидально координированы тремя атомами O (два расстояния Pb^{II}–O 0,218 нм, одно — 0,213 нм). Диоксид свинца при нормальных условиях существует в виде темно-коричневого PbO_2(I) с тетрагональной структурой рутила (Pb^{IV}–O 0,218 нм, $d = 9{,}643$ г · см$^{-3}$); существует также черная орторомбическая полиморфная модификация высокого давления PbO_2(II) ($d = 9{,}773$ г · см$^{-3}$).

При нагревании PbO_2 на воздухе он разлагается по следующей схеме [44]:

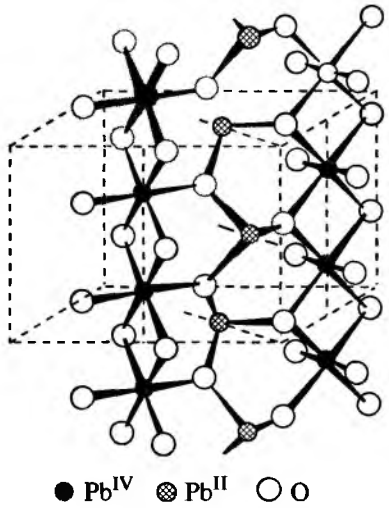


Рис. 10.8. Часть кристаллической структуры Pb_3O_4, показывающая цепи из сочлененных по ребрам октаэдров $Pb^{IV}O_6$, объединенные пирамидами $Pb^{II}O_3$; среднее значение угла O–Pb^{II}–O равно 76°, как в PbO

$$PbO_2 \xrightarrow{293\,^\circ C} Pb_{12}O_{19} \xrightarrow{351\,^\circ C} Pb_{12}O_{17} \xrightarrow{374\,^\circ C} Pb_3O_4 \xrightarrow{605\,^\circ C} PbO$$

Сесквиоксид Pb_2O_3 может быть получен в виде черных моноклинных кристаллов ($d = 10{,}046$ г · см$^{-3}$) разложением PbO_2 (или PbO) при 580–620 °C и давлении кислорода 1,4 кбар. В этом соединении атомы Pb^{II} расположены между слоями искаженных октаэдров $Pb^{IV}O_6$ (среднее значение расстояний Pb^{IV}–O 0,218 нм) с тремя расстояниями Pb^{II}–O в интервале 0,231–0,241 нм и тремя в интервале 0,254–0,300 нм. Соединение $Pb_{12}O_{19}$ (т.е. $PbO_{1,583}$) образует моноклинные темно-коричневые или черные кристаллы, которые имеют псевдокубическую дефектную структуру флюорита с десятью упорядоченными анионными вакансиями в соответствии с формулой $[Pb_{24}O_{38}(\square)_{10}]$; вариации в составе обнаружены не были. Напомним, что PbO можно рассматривать как дефектную структуру флюорита, в которой пропущен каждый второй слой атомов O в плоскости (001) (с. 361), т.е. $[Pb_{24}O_{24}(\square)_{24}]$. Разумно предположить, что анионные вакансии в $[Pb_{24}O_{38}(\square)_{10}]$ также располагаются в слоях через один, хотя и не ясно, почему структура не демонстрирует изменчивость состава. Последующее нагревание выше 350 °C (или осторожное окисление PbO) приводит к $Pb_{12}O_{17}$ (т.е. $PbO_{1,47}$), который также представляет собой стехиометрически упорядоченную дефектную структуру флюорита $[Pb_{24}O_{34}(\square)_{14}]$. Однако окисление этой фазы при возрастающем давлении O_2 приводит к нестехиометрической фазе с составом в интервале между $PbO_{1,42}$ и $PbO_{1,57}$; здесь, по-видимому, наблюдается квазислучайное распределение анионных вакансий [45].

Свинец не образует простой гидроксид $Pb(OH)_2$ (ср. со $Sn(OH)_2$, с. 361). Увеличение pH растворов солей Pb^{II} приводит к гидролизу и конденсации (см. $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ на с. 371).

10.3.4. Производные оксокислот

Соли германия с оксокислотами обычно неустойчивы и не представляют научного и промышленного интереса. Тетраацетат $Ge(OAc)_4$ выпадает в виде белых игольчатых кристаллов (т. пл. 156 °C), если $GeCl_4$ обработать TlOAc в уксусном ангидриде и полученный раствор сконцентрировать при пониженном давлении и охлаждении. Неустойчивый сульфат $Ge(SO_4)_2$ образуется при нагревании до 160 °C $GeCl_4$ и SO_3 в запаянной трубке:

$$GeCl_4 + 6SO_3 \longrightarrow Ge(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2$$

Дополнение 10.4. Оксиды свинца [9, 10]

Оксид PbO (красного, оранжевого или желтого цвета в зависимости от метода получения) — амфотерное соединение и легко растворяется как в кислотах, так и в щелочах. Он широко используется в производстве стекла, так как стёкла с высоким содержанием свинца обладают большой плотностью, меньшей теплопроводностью, высоким показателем преломления (и, следовательно, лучшим блеском), высокой устойчивостью и прочностью. Замещение очень подвижных ионов щелочных металлов на ионы Pb приводит к увеличению электрической емкости стекла и делает ее близкой к соответствующему значению для слюды. PbO также используют для получения устойчивых глазури для керамики и эмали для стекла (ср. со SnO_2, с. 362). Кроме того PbO в больших количествах идет на изготовление электрических аккумуляторов (в виде глета или «черного оксида», т.е. PbO + Pb). Электроды аккумуляторов представляют собой инертные пластины (подложки), на которые нанесена паста PbO/H_2SO_4. На положительном электроде (аноде) PbO окисляется до PbO_2, а на отрицательном (катоде) — PbO восстанавливается до Pb. И, наконец, PbO применяется в производстве пигментов (с. 350).

Свинцовый сурик (Pb_3O_4) производится ежегодно в количестве 20 тыс. т и используется в основном как покрытие для защиты чугуна и стали от коррозии (см. окислительно-восстановительные потенциалы). Кроме того Pb_3O_4 находит применение в производстве свинцового стекла и керамической глазури, а также в качестве активатора, вулканизатора и пигмента в производстве натуральных и искусственных каучуков и пластмассы.

PbO_2 — сильный окислитель; помимо того что он образуется в свинцовых аккумуляторах, его получают независимо для применения в качестве окислителя в производстве химических реактивов, красок, спичек и пиротехнических изделий. PbO_2 также используют в больших количествах как вулканизатор для сульфидных полимеров и в высоковольтных молниеотводах. Поскольку состояние Pb^{IV} неустойчиво, PbO_2 при обработке кислотами дает соли Pb^{II}, при этом выделяется O_2:

$$PbO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} PbSO_4 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

$$PbO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

Теплая HCl реагирует аналогичным образом, однако в холодной образуется $PbCl_4$. В промышленных масштабах PbO_2 получают окислением Pb_3O_4 в щелочной суспензии хлором, технический продукт продают в виде 90-килограммовых цилиндров.

Смешанные оксиды Pb^{IV} с другими металлами также находят разнообразное применение в промышленности. Обычно их получают нагреванием PbO_2 (или PbO) на воздухе с соответствующим оксидом, гидроксидом или солью оксокислоты, причем, какой именно продукт образуется, зависит от соотношения исходных веществ и их стехиометрии, например $M^{II}Pb^{IV}O_3$, $M_2^{II}Pb^{IV}O_4$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba). $CaPbO_3$ все шире заменяет Pb_3O_4 в качестве защитного антикоррозионного покрытия для стали. Смешанные оксиды Pb^{II} также находят применение. Ферримагнитные оксиды с общей формулой $PbO \cdot nFe_2O_3$ (n = 6, 5, 2,5, 1, 0,5) могут быть получены прямой реакцией, но они не столь технологически важны, как твердый феррит $BaFe_{12}O_{19}$. Напротив, сегнетоэлектрические характеристики (с. 62) некоторых смешанных оксидов Pb^{II} вызывают большой интерес. Многие из этих оксидов имеют искаженную структуру типа перовскита (т. 2, с. 301), в том числе желтый $PbTiO_3$ (сегнетоэлектрик ниже 490°C), бесцветный $PbZrO_3$ (ниже 230 °C) и $PbHfO_3$ (215 °C, антисегнетоэлектрик). Другие смешанные оксиды кристаллизуются в тетрагональной структуре вольфрамовой бронзы (т. 2, с. 349), среди них $PbNb_2O_6$ (сегнетоэлектрик ниже 560 °C), $PbTi_2O_6$ (~215 °C). Свойства и применения твердых сегнетоэлектриков обсуждались на с. 62, у многих сегнетоэлектриков, содержащих Pb^{II}, точки Кюри лежат достаточно высоко, что делает их особенно полезными для эксплуатации при повышенных температурах.

Известно множество солей Sn^{II} и Sn^{IV} с оксокислотами и ряд основных солей. Безводный нитрат $Sn(NO_3)_2$ не получен, но основную соль $Sn_3(OH)_4(NO_3)_2$ можно получить взаимодействием гидратированного оксида олова(II) с водным раствором HNO_3. Соединение, видимо, содержит олигомерные катионы $[Sn(OH)_4]^+$ (см. рис. на с. 362). Нитрат олова(IV) $Sn(NO_3)_4$ можно синтезировать взаимодействием $SnCl_4$ с N_2O_5, $ClNO_3$ или $BrNO_3$ в отсутствие воды; он легко окисляет или нитрует органические соединения, возможно, благодаря выделению реакционноспособных радикалов NO_3. Описаны многие фосфаты и фосфатные комплексы, содержащие Sn^{II} ($Sn(PO_4)_2$, $SnHPO_4$, $Sn(H_2PO_4)_2$, $Sn_2P_2O_7$, $Sn(PO_3)_2$) и Sn^{IV} ($Sn_2O(PO_4)_2$, $Sn_2O(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$, SnP_4O_7, $KSn(PO_4)_3$, $KSnOPO_4$, $Na_2Sn(PO_4)_2$). Следует отметить гипофосфит олова(IV) $Sn(H_2PO_2)_4$, поскольку он содержит Sn^{IV} в присутствии такого сильного восстановителя, как гипофосфит-анион. Предполагают, что выделение $Sn(H_2PO_2)_4$ (бесцветные кристаллы) при пропускании O_2 через раствор SnO в гипофосфористой кислоте $H_2PO(OH)$ обусловлено кинетическими факторами и низкой растворимостью продукта.

Обработка SnO_2 горячей разбавленной H_2SO_4 дает гигроскопичный дигидрат $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Среди солей Sn^{II} $SnSO_4$ (устойчивое бесцветное соединение) — наиболее удобный лабораторный источник Sn^{II}, не загрязненного Sn^{IV}; сульфат Sn^{II} легко получить, вытесняя медь из водных растворов $CuSO_4$ металлическим оловом. Ранее считали, что $SnSO_4$ изоструктурен $BaSO_4$, но это маловероятно, так как катионы сильно различаются по размерам и к тому же Sn^{II} склонен к образованию искаженных структур. В настоящее время известно, что $SnSO_4$ содержит группы $\{SO_4\}$, объединенные в каркас связями O–Sn–O, причем атом Sn пирамидально координирован тремя атомами O (Sn–O 0,226 нм, углы

O–Sn–O 77–79°). Другие расстояния Sn–O намного больше (в интервале 0,295–0,334 нм) [46]. Известны также гидроксосульфат и оксосульфат Sn^{II}:

$$3Sn^{II}SO_4(aq) \xrightarrow{NH_3(aq)} [Sn_3^{II}(OH)_2O(SO_4)]$$

$$\xrightarrow{230\,^\circ C} [Sn_3^{II}O_2SO_4]$$

Интересны структуры оксалатов SnC_2O_4 и $K_2Sn(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ [47], напоминающие тетрагональный оксид SnO (рис. 10.6). В металлоорганическом сульфате олова(IV) $(Me_3Sn)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ Sn^{IV} имеет тригонально-бипирамидальную координацию с атомами O в аксиальных позициях, т.е. $[H_2O–SnMe_3–(\mu\text{-}OSO_2O)–SnMe_3–OH_2]$; водородные связи между двумя немостиковыми атомами O сульфатных групп и молекулами воды соседних фрагментов образуют трехмерную сетку [48]. В общем продукт, получающийся при термическом разложении солей Sn^{II} и оксокислот, определяется координационной способностью аниона оксокислоты. В случае таких сильных лигандов, как формиат, ацетат и фосфит, образуются соединения Sn^{II} (часто SnO), если же анионы являются слабыми лигандами (например, сульфат, нитрат), происходит окисление до SnO_2:

Сильные лиганды

$$2Sn(HCO_2)_2 \xrightarrow{200\,^\circ C} 2SnO + H_2CO + CO_2$$

$$Sn(MeCO_2)_2 \xrightarrow{240\,^\circ C} SnO + Me_2CO + CO_2$$

$$5SnHPO_3 \xrightarrow{325\,^\circ C} Sn_2^{II}P_2O_7 + Sn_3^{II}(PO_4)_2 + PH_3 + H_2$$

$$2SnHPO_4 \xrightarrow{395\,^\circ C} Sn_2^{II}P_2O_7 + H_2O$$

Слабые лиганды

$$2SnO \xrightarrow{350\,^\circ C} SnO_2 + Sn$$

$$SnSO_4 \xrightarrow{378\,^\circ C} SnO_2 + SO_2$$

$$Sn_3(OH)_4(NO_3)_2 \xrightarrow[\text{со взрывом}]{125\,^\circ C} 3SnO_2 + 2NO + 2H_2O$$

Большинство соединений свинца с оксокислотами содержит Pb^{II}, хотя $Pb(OAc)_4$ хорошо известен и широко используется как селективный окислитель в органической химии [49]. Его можно получить в виде бесцветных чувствительных к влаге кристаллов обработкой Pb_3O_4 ледяной уксусной кислотой. $Pb(SO_4)_2$ также устойчив, если сухой; его можно получить действием концентрированной H_2SO_4 на $Pb(OAc)_4$ или электролизом крепкого раствора H_2SO_4 со свинцовыми электродами. $PbSO_4$ обычно используют для гравиметрического определения сульфат-ионов (растворимость при 25 °C 4,25 мг в 100 $см^3$); $PbSeO_4$ также почти нерастворим. Напротив, $Pb(NO_3)_2$ очень хорошо растворяется в воде (37,7 г в 100 $см^3$ при 0 °C, 127 г при 100 °C). Диацетат тоже растворим (19,7 и 221 г в 100 $см^3$ при 0 °C и 50 °C соответственно). Оба соединения находят широкое применение в приготовлении реактивов свинца «мокрым» методом, их получают растворением PbO в водном растворе соответствующей кислоты. Известен также целый ряд основных нитратов и ацетатов. Термическое разложение безводного $Pb(NO_3)_2$ при температуре выше 400 °C представляет удобный способ получения N_2O_4 (см. с. 425).

Среди солей свинца(II) большое значение имеют карбонат, основной карбонат, силикаты, фосфаты и перхлорат, однако по химическим свойствам они мало отличаются от других солей Pb^{II}. В природе $PbCO_3$ встречается в виде минерала церуссита. Получить карбонат свинца в виде плотного белого осадка можно обработкой нитрата или ацетата углекислым газом в присутствии $(NH_4)_2CO_3$ или Na_2CO_3, при этом необходимо поддерживать достаточно низкую температуру, чтобы избежать образования основного карбоната $\sim 2Pb(CO_3) \cdot Pb(OH)_2$. Эти соединения прежде широко применялись как пигменты (свинцовые белила), однако в настоящее время они в значительной степени заменены другими белыми пигментами, например TiO_2, которые обладают лучшей кроющей способностью и меньшей токсичностью. Хорошо растворимый перхлорат (и еще более растворимый тетрафторборат $Pb(BF_4)_2$) используют в гальванических ваннах для создания свинцового покрытия на различных металлических деталях, чтобы придать им устойчивость к коррозии и антифрикционные свойства. В химии солей свинца(II) с оксокислотами наблюдается явная корреляция между зарядом аниона и растворимостью соли в воде.

В последнее время активно изучается химия комплексных соединений Pb^{II}, при этом обнаружены некоторые необычные стереохимические характеристики. Так, моноядерный (η^2-нитрато)бис(фенантролин)(N-тиоцианато)-комплекс $[Pb(phen)_2(NCS)(\eta^2\text{-}NO_3)]$ имеет 7-координированный атом Pb^{II} с большой «пустотой» в координационной сфере, возможно, указывающей на стереохимически активную свободную электронную пару [50]. В комплексе $[Pb(phen)_4(OClO_3)]ClO_4$ КЧ атома Pb^{II} равно 9, координационный многогранник представляет собой одношапочную квадратную антипризму [51]; а в комплексе $[Pb(tpy)_3][ClO_4]_2$ (tpy = 2,2′ : 6′,2″-терпиридин) атом Pb^{II} имеет необычное 9-координационное окружение с симметрией D_3 [52].

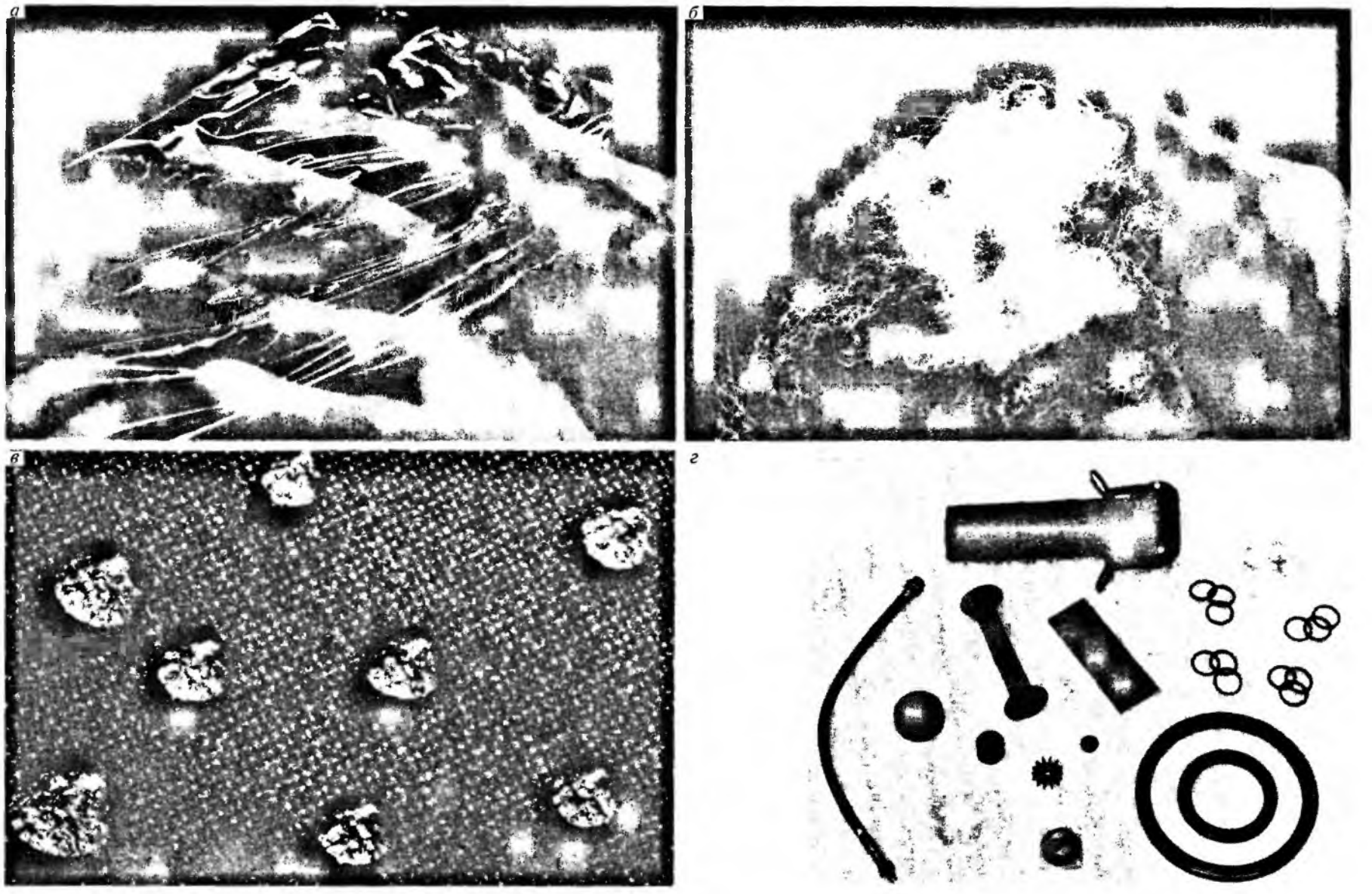
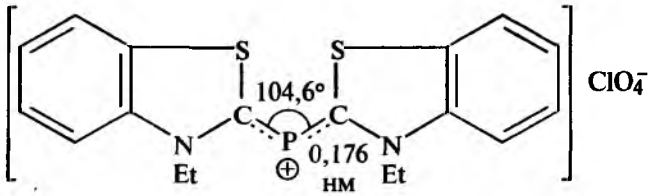


Рис. 12.30. Возможные области применения полифосфазенов. *а* — Тонкая пленка поли(аминофосфазена); такие материалы представляют интерес для биомедицинских целей. *б* — Волокна из поли[бис(трифторэтокси)фосфазена]; эти волокна обладают водоотталкивающими свойствами, сопротивляются гидролизу и сильному солнечному свету, а также не горят. *в* — Хлопчатобумажная ткань, обработанная поли(фторалкоксифосфазеном), демонстрирует водоотталкивающие свойства, приданные ей фосфазеном. *г* — Полифосфазеновые эластомеры в настоящее время производятся для применения в топливных шлангах, сальниках и кольцевых уплотнительных прокладках, ударопоглотителях и компонентах карбюраторов; они непроницаемы для масел и топлив, не горят и остаются гибкими при очень низких температурах. (Фотографии любезно предоставлены Г. Олкоком (Пенсильванский университет) и корпорацией Firestone Tire and Rubber Company.)



Сообщение о получении ароматического гетероцикла фосфабензола C_5H_5P (аналога пиридина) появилось в 1971 г. [185], через несколько лет после получения его трифенильного производного 2,4,6-$Ph_3C_5H_2P$. (См. также $HP{=}CH_2$ [29] и $[P(CN)_2]^-$ [30], с. 454.) Бурно развивающаяся область гетероциклических соединений фосфора с 2- и 3-координированным атомом фосфора обсуждается в монографиях [173, 174], а вызывающим не меньший интерес фосфаалкенам (–P=C<) и дифосфенам (–P=P–) посвящены обзоры [179, 180, 186, 187].

Наиболее распространенные координационные числа атома P в фосфорорганических соединениях — 3 и 4; примерами служат третичные фосфины и их комплексы, а также четвертичные катионы типа $[PMe_4]^+$ и $[PPh_4]^+$. Огромное значение имеют также 4-координационые илиды фосфора[4] $R_3P{=}CH_2$. Действительно, немногие научные статьи пробуждали такой живой интерес, как статья Г. Виттига и Г. Гейсслера в 1953 г., где сообщалось, что метилентрифенилфосфоран реагирует с бензофеноном с образованием Ph_3PO и 1,1-дифенилэтилена с великолепным выходом [188].

$$Ph_3P{=}CH_2 + Ph_2CO \longrightarrow Ph_3PO + Ph_2C{=}CH_2$$

Илид $Ph_3P{=}CH_2$ можно легко получить депротонированием галогенида четвертичного фосфония при помощи *н*-бутиллития, в настоящее время известно много подобных илидов:

$$[Ph_3PCH_3]^+Br^- \xrightarrow{LiBu^n} Ph_3P{=}CH_2 + LiBr + Bu^nH$$

$$[PMe_4]^+Br^- + NaNH_2 \xrightarrow{ТГФ,\,0\,^\circ C} Me_3P{=}CH_2 + NaBr + NH_3$$

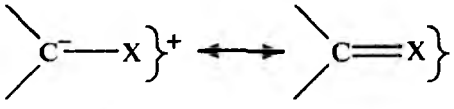
Огромные возможности реакции Виттига и ее вариантов для разработки удобных методов формирования двойных связей C=C и др. с хорошими выходами были наглядно продемонстрированы работами Виттига с коллегами. Кульминацией стало присуждение в 1979 г. Нобелевской премии по химии (совместно с Г. Брауном за работы по гидроборированию, с. 163). Реакции илидов фосфора со многими неорганическими соединениями также привели к открытию новой, совершенно замечательной химии [189]. Следует отметить интересное желтое вещество $Ph_3P{=}C{=}PPh_3$ [190]; в отличие от аллена $H_2C{=}C{=}CH_2$, который имеет линейный центральный атом углерода, молекулы изогнуты, и структура совершенно необычна тем, что две кристаллографически неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке обладают совершенно разными углами связей: 130,1° и 143,8°. Короткие расстояния P=C (0,163 нм по сравнению с 0,1835 нм для P–C(Ph)) предполагают наличие двойной связи, но нелинейность фрагмента P=C=P и особенно два разных значения угла объяснить очень трудно (ср. с изоэлектронным катионом $[Ph_3P{=}N{=}PPh_3]^+$, который имеет разные углы в различных соединениях).

Пентаорганические производные фосфора встречаются редко. Первым был синтезирован (Г. Виттигом и М. Рибером в 1948 г.) PPh_5:

$$Ph_3PO \xrightarrow[2)\,HCl]{1)\,LiPh} [PPh_4]^+Cl^- \xrightarrow{HI} [PPh_4]^+I^- \xrightarrow{LiPh} PPh_5 \text{ (разлаг. при 124 °C)}$$

В отличие от $SbPh_5$ (который имеет квадратно-пирамидальное строение, с. 556), молекула PPh_5 имеет форму тригональной бипирамиды с аксиальными расстояниями P–C (0,199 нм) заметно более длинными, чем экваториальные (0,185 нм). Позднее (в 1976 г.) были получены $P(CF_3)_3Me_2$ и $P(CF_3)_2Me_3$ путем метилирования соответствующих хлоридов действием $PbMe_4$. Существует также много примеров 5-координированного фосфора, когда не все присоединенные атомы являются атомами углерода. Одно из таких соединений — диоксафенилспирофосфоран, показанный на рис. 12.31; локальная симметрия вокруг атома P по существу квадратно-пирамидальная, факторы, которые влияют на выбор между этой геометрией и тригональной бипирамидой, в настоящее время вызывают боль-

[4] Илиды — это соединения, в которых карбанион напрямую присоединен к гетероатому, несущему достаточно большой положительный заряд:



Так, $Ph_3P{=}CH_2$ — это трифенилфосфонийметилид. (Более подробное обсуждение реакции Виттига см. в [2] или в учебниках по органической химии.)

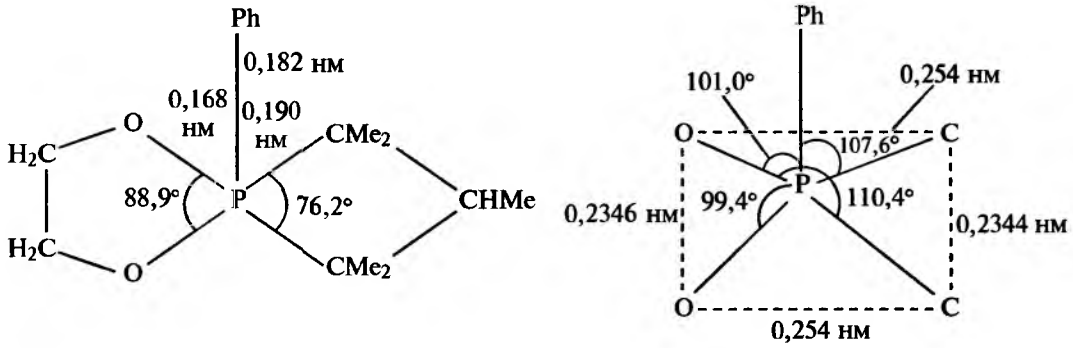


Рис. 12.31. Схематическое изображение строения молекулы $[P(C_3HMe_5)(O_2C_2H_4)Ph]$; показано пирамидальное (пирамида с прямоугольным основанием) расположение пяти атомов, связанных с P; атом P находится на расстоянии 0,044 нм над плоскостью C_2O_2

шой интерес [39, 191]. Следует также отметить, что соединения Ph_3PBr_2 и Ph_3PI_2, в которых можно было бы ожидать присутствия 5-координированного атома P, на самом деле содержат 4-координированный P и дигалогенный фрагмент с необычной концевой координацией, т.е. $Ph_3P–Br–Br$ [192] и $Ph_3P–I–I$ [193]. Соответствующие межгалогенные аддукты Ph_3PIX (X = Cl, Br) оказались 4-координационными, но ионными, т.е. $[Ph_3PI]^+X^-$ [194].

Многие фосфорорганические соединения высокотоксичны, часто — смертельны. Они активно разрабатывались для гербицидов, пестицидов и для более зловещих целей (нервно-паралитические газы, которые дезориентируют, приводят в замешательство, парализуют или убивают [9]).

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Journal of Chemical Education Publ., Easton, Pa., 1956; Phosphorus, pp. 109–139.
2 J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London, 1976, 534 pp.
3 A.F. Childs, Phosphorus, phosphoric acid and inorganic phosphates, in *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, (R. Thompson, ed.), pp. 375–401, The Chemical Society, London, 1977.
4 *Proceedings of the First International Congress on Phosphorus Compounds and their Non-fertilizer Applications, 17–21 October 1977 Rabat, Morocco*, IMPHOS (Institut Mondial du Phosphat), Rabat, 1978, 767 pp.
5 L.D. Quin, J.D. Verkade (eds.), *Phosphorus Chemistry: Proceedings of the 1981 International Conference*, ACS Symposium Series No. 171, 1981, 640 pp.
6 H. Goldwhite, *Introduction to Phosphorus Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981, 113 pp.
7 E.C. Alyea, D.W. Meek (eds.), *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*, ACS Symposium Series No. 196, 1982, 421 pp.
8 D. E.C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, 5th edn., Elsevier, Amsterdam, 1995, 1208 pp.
9 A. D.F. Toy, E.N. Walsh, *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, (2nd edn.). Washington, ACS, 1987, 362 pp.
10 E.N. Walsh, E.J. Griffith, R.W. Parry, L.D. Quin (eds.), *Phosphorus Chemistry: Developments in American Science*, ACS Symposium Series No. 486, 1992, 288 pp.
11 J.R. van Wazer (ed.), *Phosphorus and its Compounds*, Vol. 2, *Technology, Biological Functions and Applications*, Interscience, New York, 1961, 2046 pp.
12 F.H. Portugal, J.S. Cohen, *A Century of DNA. A History of the Discovery of the Structure and Function of the Genetic Substance*, MIT Press, Littleton, Mass., 1977, 384 pp.
13 R.L. Rawis, *Chem. and Eng. News*, Dec. 21, 1987, pp. 26–39.
14 J.K. Barton, *Chem. and Eng. News*, Sept. 26, 1988, pp. 30–42.
15 *Topics in Phosphorus Chemistry*, Wiley, New York, Vol. 1 (1964) – Vol. 11 (1983).
16 J.O. Nriagu, P.B. Moore (eds.), *Phosphate Minerals*, Springer Verlag, Berlin, 1984, 442 pp.
17 W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, (transl. D.R. Terrell), VCH, Weinheim, 1989, Phosphorus, pp. 68–105.
18 B.H. Svensson, R. Söderlund (eds.), *Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur — Global Biogeochemical Cycles*, SCOPE Report, No. 7, Sweden, 1976, 170 pp.; SCOPE Report No. 10, Wiley, New York, 1977, 220 pp., SCOPE Newsletter 47, Jan. 1995, pp. 1–4.
19 E.J. Griffith, A. Beeton, J.M. Spencer, D.T. Mitchell (eds.), *Environmental Phosphorus Handbook*, Wiley, New York, 1973, 718 pp.
20 Ciba Foundation Symposium 57 (new Series), *Phosphorus in the Environment: Its Chemistry and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 320 pp.
21 E.T. Degens, *Topics in Current Chem.*, **64**, 1–112 (1976).
22 J. Emsley, *Chem. Br.*, **13**, 459–463 (1977).
23 D. E.C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam, 1974, 542 pp.
24 R. J. van Zee, A.U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6805–6806 (1974).
25 von H. Thurn, H. Krebs, *Acta Cryst.*, **B25**, 125–135 (1969).
26 *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 8, Suppl. 3, *Phosphorus*, Longman, London, 1971, 1467 pp.
27 D.G. Gorenstein (ed.) *Phosphorus-31 NMR; Principles and Applications*, Academic Press, London, 1984, 604 pp. J.G. Verkade, L.D. Quin (eds.), *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Weinheim, 1987, 717 pp.

28 E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 193–284 (1980).
29 H.W. Kroto, J.F. Nixon, K. Ohno, N. P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 709 (1980).
30 W.S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 934–935 (1979).
31 W. Dahlmann, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften*, **59**, 420 (1972). W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *ibid.* **60**, 104 (1973).
32 J.H. Weinmaier, A. Schmidpeter, *et al., Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 412 (1979); *Chem. Ber.*, **113**, 2278–2290 (1980); *J. Organometallic Chem.*, **185**, 53–68 (1980).
33 G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 705–706 (1975).
33a R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 589–590 (1985).
34 J.C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1385–1387 (1978).
35 L. Markó, B. Markó, *Inorg. Chim. Acta*, **14**, L39 (1975).
36 P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 469 (1979).
37 W.S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K.B. Dillon, A.W.G. Platt, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 413–418 (1981); см. также *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 935–936 (1979).
38 M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1757–1763 (1979). Об аналогичных комплексах, в которых μ-(η^3-P_3)-мостики объединяют RhCo, RhNi, IrNi, IrCo и RhRh, см. в C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 405–406 (1980).
39 J.M. Fernandez, B. F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1015–1016 (1978).
40 S.B. Colbran, C.M. Hay, B. F.G. Johnson, F.J. Lahoz, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1766–1768 (1986).
41 J.L. Vidal, W.E. Walker, R.L. Pruett, R.C. Schoening, *Inorg. Chem.*, **18**, 129–136 (1979).
42 M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Polyhedron*, **6**, 351–382 (1987). (Обзор)
43 O.J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 924–943 (1985); **29**, 1104–1122 (1990). (Обзоры)
44 O.J. Scherer et al., in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 193–208.
45 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pàlyi, L. Markò, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3054–3059 (1979).
46 L.Y. Goh, C.K. Chu, R. C.S. Wong, T.W. Hambley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1951–1956 (1979).
47 M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, J.J. Koh, *Polyhedron*, **4**, 893–895 (1985).
48 H. Schaffer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 522–524 (1985).
49 L.Y. Goh, R. C.S. Wong, T. C.W. Mak, *J. Organometallic Chem.*, **364**, 363–371 (1989); **373**, 71–76 (1989).
50 L. Weber, U. Sonnenberg, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 87–99 (1991).
51 A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, **111**, 61–64 (1976).
52 K.H. Whitmire, T.A. Albright, S.K. Kang, M.R. Churchill, J.C. Fettinger, *Inorg. Chem.*, **25**, 2799–2805 (1986).
53 G. Schmid, H.P. Kempny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **432**, 160–166 (1977).
54 P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 469 (1979).
55 W.E. Lindsell, K.J. McCullough, A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4487–4489 (1983).
56 A.P. Ginsberg, W.E. Lindsell, K.J. McCullough, C.R. Sprinke, A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 403–416 (1986).
57 O.J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28**, 1355–1357 (1989).
58 O.J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 827–835 (1993).
59 G. Fritz, E. Layher, H. Krautscheid, B. Mayer, E. Matern, W. Hönle, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **611**, 56–60 (1992).
60 M. Baudler, T. Etzbach, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 580–582 (1991).
61 O.J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1153–1155 (1987).
62 L.Y. Goh, R. C.S. Wong, E. Sinn, *Organometallics*, **12**, 888–894 (1993).
63 A. Wilson, The metal phosphides, Chap. 3 (pp. 289–363) in [23], см. также с. 256.
64 A. D.F. Toy, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1973 (Section 20.2, Phosphides, pp. 406–414).
65 D. E.C. Corbridge, *Phosphorus* (3rd edn.), Elsevier, Amsterdam, 1985, Section 2.2, Metallic Phosphides, pp. 56–69. (См. также: 5th edn. 1995.)
66 H. G. von Schnering, in A.H. Cowley (ed.) *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 232, Washington D.C., 1983, pp. 69–80.
67 M. Baudler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 492–512 (1982); **26**, 419–441 (1987).
68 W. Hönle, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 352–353 (1986).
69 C. Hadenfeldt, F. Bartels, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1247–1252 (1994).
70 M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **93**, 1623–1667 (1993).
71 M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.*, **94**, 1273–1297 (1994). См. также *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1133–1139 (1995).
72 A.J. Downs, G.S. McGrady, E.A. Barnfield, D. W.H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 545–550 (1989).
73 A. Bechers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1869–1879 (1993).
74 E. Fluck, Chemistry of phosphine, *Topics in Current Chem.*, **35**, 1–64 (1973). (Обзор с 493 ссылками.)
75 Chapter 5 in [2], Phosphorus (III) ligands in transition-metal complexes, pp. 177–207.
76 C.A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 546 pp. (Обзор, более 2700 ссылок.) См. также C.A. McAuliffe (ed.), *Transition-Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Donor Ligands*, Macmillan, London, 1972.
77 O. Stelzer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **9**, 1–229 (1977). Большой обзор, содержит более 1700 ссылок, расположенных по элементам и методам, но без оценок и обобщений.
78 R. Mason, D.W. Meek, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 183–194 (1978).
79 G. Parshall, Homogeneous catalytic activation of C–H bonds, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 113–117 (1975).
80 I. Tornieporth-Oetting, T. Klapotke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132–133 (1990).
81 J. Chatt, *Nature*, **165**, 637–638 (1950); J. Chatt, A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3061–3067 (1951).
82 T. Kruck, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **6**, 53–67 (1967); J.F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13**, 363–469 (1970); R.J. Clarke, M.A. Busch, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 246–252 (1973).

83 D.H. Chadwick, R.S. Watt, Chap. 19 in [11], pp. 1221–1279.

84 M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, W. Goetze, *Chem. Ber.*, **94**, 1383–1387 (1961).

85 J.N. Denis, A. Krief, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 544–545 (1980).

86 Р.И. Пыркин, Я.А. Левин, Е.И. Гольдфарб, *Журн. общей химии*, **43**, 1705–1713 (1973). См. также A. Hinke, W. Kuchen, J. Kutter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 1060 (1981).

87 B.W. Tattershall, N.L. Kendall, *Polyhedron*, **13**, 1517–1521 (1994).

88 Н.Г. Фещенко, В.Г. Костина, А.В. Кирсанов, *Журн. общей химии*, **48**, 222 (1978).

89 D. Mootz, M. Wiebcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 39–42 (1987).

90 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933–938 (1960).

91 R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinate Phosphorus and Related Elements*, G. Thieme, Stuttgart, 1973, 1973, 259 pp.

92 C.J. Marsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 401–402 (1984).

93 C. Macho, R. Minkwitz, J. Rohman, B. Steger, W. Wolfel, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.*, **25**, 2828–2835 (1986) (и ссылки из этой статьи).

94 C.J. Marsden, K. Hedberg, J.M. Shreeve, K.D. Gupta, *Inorg. Chem.*, **23**, 3659–3662 (1984).

95 S.J. Brown, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 277–280 (1988).

96 R.W. Suter, H.C. Knachel, V.P. Petro, J.H. Howatson, S.G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1474–1479 (1973).

97 A. Finch, P.N. Gates, H. D.B. Jenkins, K.P. Thakur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 579–580 (1980). См. также H.D.B. Jenkins, L. Sharman, A. Finch, P.N. Gates, *Polyhedron*, **13**, 1481–1482 (1994) (и ссылки из этой статьи).

98 A. Finch, P.N. Gates, A.S. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 812–814 (1981). См. также H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur, A. Finch, P.N. Gates, *Inorg. Chem.*, **21**, 423–426 (1982).

99 A.S. Muir, *Polyhedron*, **10**, 2217–2219 (1991).

100 K.B. Dillon, R.J. Lynch, R.N. Reeve, T.C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1243–1248 (1976). См. также M.A. H.A. Al-Juboori, P.N. Gates, A.S. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1270–1271 (1991).

101 F.F. Bentley, A. Finch, P.N. Gates, F.J. Ryan, K.B. Dillon, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 457–459 (1974). См. также *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1863–1866 (1973).

102 K.B. Dillon, M.P. Nisbet, R.N. Reeve, *Polyhedron*, **7**, 1725–1726 (1988). См. также H.D.B. Jenkins, *Polyhedron*, **15**, 2831–2834 (1996).

103 B.N. Meyer, J.N. Ishley, A.V. Fratini, H.C. Knachel, *Inorg. Chem.*, **19**, 2324–2327 (1980) (и ссылки из этой статьи).

104 A.V. Kirsanov, Zh. K. Gorbatenko, N.G. Feshchenko, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 125–139 (1975).

105 H. Schnöckel, S. Schunck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 161–164 (1987); **552**, 155–162, 63–70 (1987). M. Binnewies, H. Borrmann, *ibid.*, **552**, 147–154 (1987).

106 S. Schunck, H.-J. Göcke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **583**, 78–84 (1990).

107 H. Bok, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, M. Meisel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 9–11 (1992).

108 O.J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 852–854 (1991).

109 D. Heinze, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 141–172 (1975).

110 M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 100–101, 965 (1981) (и ссылки из этой статьи, касающиеся определения кристаллической структуры других членов ряда P_4O_{6+n}). См. также M. Jansen, M. Moebs, *Inorg. Chem.*, **23**, 4486–4488 (1984).

111 M. Hoffmann, M. Becke-Goehring, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **8**, 193–271 (1976); J.G. Riess in A.H. Cowley (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 232, 17–47 (1983).

112 H. Vincent, *Bull. Soc. Chim. France*, 4517–4521 (1972); R. Förthmann, A. Schneider, *Z. Phys. Chem.* (NF), **49**, 22–37 (1966).

113 A.M. Griffin, P.C. Minshall, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 809–810 (1976).

114 C.-C. Chang, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman, *Inorg. Chem.*, **17**, 2056–2062 (1978). См. также B.W. Tattershall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1515–1520 (1987); B.W. Tattershall, N.L. Kendall, *Polyhedron*, **13**, 2629–2637 (1994).

115 P. Bourdauducq, M.C. Démarcq, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1897–1900 (1987).

116 M. G.B. Drew, R.J. Hobson, P. P. E.M. Mumba, D.A. Rice, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1569–1571 (1987).

117 H. Falius, W. Krause, W.S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 103–104 (1981).

118 H.W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 82–83 (1986).

119 M. Baudler, A. Floruss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 2070–2076 (1994).

120 M.L. Walker, D.E. Peckenpaugh, J.L. Mills, *Inorg. Chem.*, **18**, 2792–2796 (1979).

121 F. Frick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 281–286 (1993). Строение P_4O_7S, т.е. $P_4O_6(O)_t(S)_t$, см. в M. Jansen, S. Strojek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 479–483 (1995).

122 P. Lönnecke, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1257–1261 (1993). См. также M. Ruck, *ibid*, **620**, 1832–1836 (1994); R. Blachnik, A. Hepp, P. Lönnecke, J.A. Donkin, B.W. Tattershall, *ibid*, **620**, 1925–1931 (1994).

123 G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978, 421 pp. A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985, 834 pp.

124 I.I. Creaser, J.O. Edwards, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 379–435 (1972).

125 J.W. Larson, M. Pippin, *Polyhedron*, **8**, 527–530 (1989).

126 H. Niederprüm, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 614–620 (1975); G.A. Krulik, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 9, pp. 198–218, Wiley, New York, 1994.

127 G. Becker, H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Schwarz, C.T. Wagner, T. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **591**, 17–31 (1990).

128 S. Ohashi, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 415–438 (1975).

129 N.N. Greenwood, A. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 3485–3492, 3864–3867 (1959).

130 R.A. Munson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3374–3377 (1964).

131 A.D. Mighell, J.R. Smith, W.E. Brown, *Acta Cryst.*, **B25**, 776–781 (1969).

132 P. Becker, *Phosphates and Phosphoric Acid*, Marcel Dekker, New York, 1988, 760 pp.

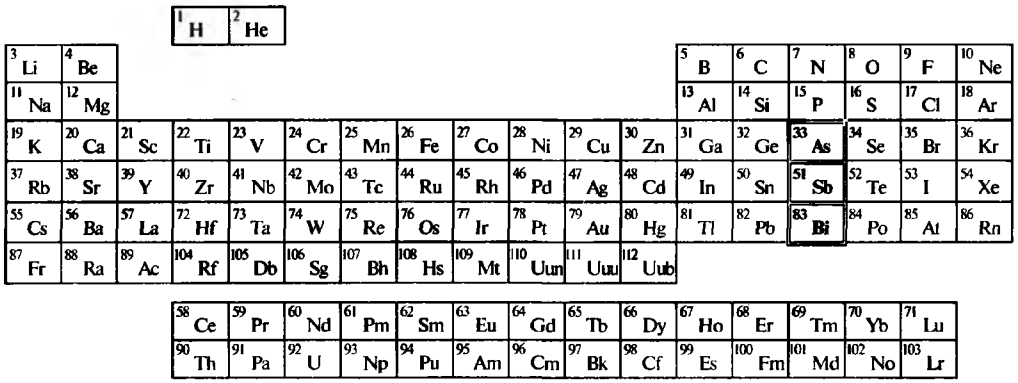
133 R.F. Jameson, *J. Chem. Soc.*, 752–759 (1959).

134 E. Tillmanns, W.H. Baur, *Inorg. Chem.*, **9**, 1957–1958 (1970).

135 J.H. Morris, P.G. Perkins, A. E.A. Rose, W.E. Smith, *Chem. Soc. Revs.*, **6**, 173–194 (1977).

136 J.M. Thomas *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1170–1172 (1992), 929–931; 1266–1268 (1992). См. также R. Kniep, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 525–534 (1986).

137 G.M. Clark, R. Morley, *Chem. Soc. Revs.*, **5**, 269–295 (1976).
138 W.P. Griffith, R.D. Powell, A.C. Skapski, *Polyhedron*, **7**, 1305–1310 (1988).
139 G.P. Haight, T.W. Hambley, P. Hendry, G.A. Lawrance, A.M. Sargeson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 488–491 (1985) (и ссылки из этой статьи).
140 E.J. Griffith, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 173–200 (1975).
141 И.С. Кулаев, *Биохимия высокомолекулярных полифосфатов*. Изд-во МГУ, 1975, 247 с.
142 M.-T. Averbuch-Pouchot, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **545**, 118–124 (1987).
143 B. Klinkert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **567**, 87–94 (1988).
144 J. Maling, F. Hanic, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 341–502 (1980).
145 A. E.R. Westman, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **9**, 231–405 (1977). (Подробное обсуждение, 963 ссылки.)
146 S.Y. Kalliney, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 255–309 (1972).
147 U. Schülke, M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 107–112 (1992).
148 D.A. Palgrave, Section 28, pp. 760–815, in ref. 26.
149 M.L. Nielsen, Chap. 5 in C.B. Colburn (ed.), *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 1, pp. 307–469, Elsevier, Amsterdam, 1966.
150 W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 121–126 (1992).
151 R. Ahlrichs, S. Schunk, H.-G. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 421 — 422 (1988).
152 J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Maverez, J.-P. Majoral, G. Bertand, *Inorg. Chem.*, **25**, 2695–2698 (1986).
153 L. Riesel, R. Friebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **604**, 85–91 (1991).
154 E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1715–1716 (1988).
155 K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron*, **8**, 707–726 (1989).
156 O.J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 571–572 (1980).
157 M.N. Thompson, R.C. Haltiwanger, A.D. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 647–648 (1979).
158 M. Bermann, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **7**, 311–378 (1972).
159 A.H. Cowley, M.C. Cashner, J.S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7784–7786 (1978).
160 H.R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972, 498 pp.; H.R. Allcock, *Chem. Rev.*, **72**, 315–356 (1972) (475 refs.). H.R. Allcock, Chap. 3 in A.H. Cowley (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of the Main Group Elements*, ACS Symposium Series No. 282, Washington, DC, 49–67 (1982). H.R. Allcock in J.E. Mark, R. West, H.R. Allcock (eds.), *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, 1991, 304 pp. H.R. Allcock, Chap. 9 in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 145–169 (1992).
161 S.S. Krisnamurthy, A.C. Sau, M. Woods, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **21**, 41–112 (1978) (499 refs.).
162 R.T. Oakley, S.J. Rettig, N.L. Paddock, J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6923–6936 (1985).
163 T.S. Cameron, B. Borecka, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **64**, 121–128 (1992).
164 N.V. Mani, A.J. Wagner, *Acta Cryst.*, **27B**, 51–58 (1971).
165 J.P. O'Brien, R.W. Allen, H.R. Allcock, *Inorg. Chem.*, **18**, 2230–2235 (1979).
166 W.C. Marsh, N.L. Paddock, C.J. Stewart, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1190–1191 (1970).
167 H.R. Allcock, J.L. Desorcie, G.H. Riding, *Polyhedron*, **6**, 119–157 (1987).
168 A. Schmidpeter, G. Burget, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 580–581 (1985).
169 A. Schmidpeter, F. Steinmüller, W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **569**, 158–172 (1989).
170 H.R. Allcock, *Sci. Progr. Oxf.*, **66**, 355–369 (1980).
171 R.S. Edmondson (ed.), *Dictionary of Organophosphorus Compounds*, Chapman and Hall, New York, 1988, 1347 pp.
172 G. Fritz, H.-G. von Schering *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **552**, 34–49 (1987); **584**, 21–50, 51–70 (1990); **585**, 51–64 (1990); **595**, 67–94 (1991) (и ссылки из этих статей).
173 E. Fluck, B. Neumuller, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 193–195.
174 A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Metals*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 307–343.
175 T.E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1769–1770 (1961).
176 N.P.C. Westwood, H.W. Kroto, J.F. Nixon, N. P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1405–1408 (1979).
177 J.C.T.R. Burkett-St. Laurent, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, J.F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1141–1143 (1981).
178 G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36**, 16 (1981).
179 J.F. Nixon, *Chem. Rev.*, **88**, 1327–1362 (1988).
180 M. Regitz, *Chem. Rev.*, **90**, 191–213 (1990). См. также M. Regitz, O.J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990.
181 R. Bartsch, J.F. Nixon, *Polyhedron*, **8**, 2407 (1989).
182 A.M. Arif, A.F. Barron, A.H. Cowley, S.W. Hall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 171–172 (1988).
183 A. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2388–2389 (1961).
184 K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1332–1340 (1966); R.Allmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1332–1340 (1966).
185 A.J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293–3295 (1971).
186 R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 731–744 (1981).
187 N.C. Norman, *Polyhedron*, **12**, 2431–2436 (1993).
188 G. Wittig, G. Geissler, *Annalen*, **580**, 44–57 (1953).
189 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 62–70 (1975).
190 A.T. Vincent, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. (D), Chem. Commun.*, 592 (1971).
191 W. Althoff, R.O. Day, R.K. Brown, R.R. Holmer, *Inorg. Chem.*, **17**, 3265–3270 (1978); см. также две следующие статьи, pp. 3270–3276, 3276–3285.
192 N. Bricklebank, S.M. Godfrey, A.G. Mackie, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 355–356 (1992).
193 S.M. Godfrey, D.G. Kelly, C.S. McAuliffe, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, S.M. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1163–1164 (1991).
194 K.B. Dillon, J. Lincoln, *Polyhedron*, **8**, 1445–1446 (1989).



13 Мышьяк, сурьма, висмут

13.1. Введение

Три элемента — мышьяк, сурьма и висмут — завершают 15-ю группу периодической системы. Эти элементы были среди первых, полученных в свободном виде, и стали известны задолго до выделения в виде простых веществ азота (1772 г.) или фосфора (1669 г.). Свойства сульфида мышьяка и родственных ему соединений были известны врачам и профессиональным отравителям начиная с V века до н.э., хотя в настоящее время его не рекомендуют использовать ни тем, ни другим. Выделение мышьяка в виде простого вещества иногда приписывают Альберту Магнусу (1193–1280 гг.), который нагревал аурипигмент (As_2S_3) с мылом. В английском названии элемента *arsenic* отразилось его древнее происхождение [латинск. *arsenicum* от греческ. αρσενικον (*arsenicon*), само слово пришло из персидского *az-zarnikh*, желтый аурипигмент (*zar* — золото)]. Соединения сурьмы также были известны древним народам, в библейские времена черный сульфид сурьмы (минерал стибнит) женщины использовали в качестве косметического средства для чернения и украшения бровей. В Халдее (область на юге Вавилонии) за 4000 лет до н.э. предметами роскоши были вазы из литой сурьмы, в Египте (2500–2200 гг. до н.э.) использовались медные предметы, покрытые сурьмой. Плиний (~50 г. н.э.) дал элементу название *stibium*; в сочинениях, приписываемых Джабиру (~800 г. н.э.), сурьма упоминается как *antimonium*. До конца XVIII в. (Лавуазье) оба названия использовались как для простого вещества сурьмы, так и для ее сульфида. Историю элемента, как и историю мышьяка, трудно изложить достоверно, поскольку описания алхимиков намеренно запутаны и нередко ошибочны, хотя малоизвестный монах бенедиктинского ордена (Василий Валентин), возможно, получил сурьму в 1492 г. (примерно во времена Колумба). Н. Лемери опубликовал свой знаменитый «Трактат о сурьме» в 1707 г. Висмут как простое вещество (металл) был известен по крайней мере с 1480 г., хотя в его ранней истории (в средние века) трудно разобраться, поскольку его часто путали со свинцом, оловом и даже серебром. В печатных машинах Гутенберга (с 1440 г.) использовались шрифты, которые вырезали из латуни либо отливали из свинца, олова или меди, но около 1450 г. стал использоваться секретный метод отливания шрифтов из сплавов висмута; эта область применения металла до сих пор имеет значение. Название элемента происходит от немецкого *Wismut* (возможно, белый металл или луговой прииск), а в XVI в. (около 1530 г.) было латинизировано немецким ученым Г. Бауэром (Агриколой) — *bisemutum*. Несмотря на трудности при определении точных дат открытий, сделанных алхимиками, горняками и обработчиками металлов (более того, неизвестно, были ли эти открытия сделаны на самом деле), ясно, что As, Sb и Bi стали известны в чистом виде в XIII–XIV вв.; следовательно, одновременно с Zn и Co и раньше всех других элементов за исключением семи металлов и двух неметаллов, известных с древнейших времен (Au, Ag, Cu, Fe, Hg, Pb, Sn; C и S) [1].

Мышьяк и сурьма относятся к металлоидам, или полуметаллам, а висмут — типичный представитель постпереходных металлов подобно олову и свинцу.

13.2. Элементы

13.2.1. Распространенность, нахождение в природе и получение

Ни один из трех элементов не содержится в значительном количестве в земной коре, хотя они входят в состав нескольких минералов в качестве основных компонентов. Как видно из табл. 13.1, мышьяк находится приблизительно в середине перечня элементов в порядке уменьшения распространенности; он попадает в группу элементов с содержанием порядка $2 \cdot 10^{-4}$%. Содержание сурьмы составляет лишь одну десятую от содержания мышьяка, а висмута — еще в двадцать раз меньше, что сравнимо с содержанием более распространенных из платиновых металлов и золота. Как и все постпереходные металлы, As, Sb и Bi относятся к халькофилам, т.е. они чаще встречаются в виде соединений с халькогенами (S, Se и Te), а не в виде оксидов и силикатов.

Минералы мышьяка широко распределены по всему миру, были обнаружены и небольшие количества простого вещества. К наиболее известным минералам относятся сульфиды реальгар (As_4S_4) и аурипигмент (As_2S_3), а также оксид арсенолит (As_2O_3). Арсениды железа, кобальта, никеля и смешанные сульфиды с этими металлами образуют другой ряд минералов, например: лёллингит ($FeAs_2$), саффлорит (CoAs), никелин (NiAs), раммельсбергит ($NiAs_2$), арсенопирит (FeAsS), кобальтин (CoAsS), энаргит (Cu_3AsS_4), герсдорфит (NiAsS) и глаукодот [(Co,Fe)AsS]. Мышьяк в виде простого вещества в промышленном масштабе получают плавлением $FeAs_2$ или FeAsS при 650–700 °C в отсутствие воздуха с конденсацией сублимируемого мышьяка: $FeAsS \rightarrow FeS + As(г) \rightarrow As(тв)$. Оставшийся в сульфиде мышьяк можно выделить в виде оксида, оседающего в газоотводных трубах при обжиге сульфида железа на воздухе. Полученный оксид мышьяка либо непосредственно используется как химический реагент, либо восстанавливается древесным углем при 700–800 °C до As. В больших количествах оксид мышьяка извлекают из колошниковой пыли при плавке медных и свинцовых концентратов, и вследствие огромных масштабов производства (с. 350; т. 2, 498), этот способ представляет собой наиболее важный промышленный источник мышьяка. Количественные данные по производству и главные области применения мышьяка и его соединений обсуждаются в дополнении 13.1.

Стибнит (Sb_2S_3) — наиболее важная руда сурьмы, она встречается в больших количествах в Китае, Южной Африке, Мексике, Боливии и Чили. К другим сульфидным рудам относятся ульманит (NiSbS), ливингстонит ($HgSb_4S_8$), тетраэдрит (Cu_3SbS_3), вольфсбергит ($CuSbS_2$) и джемсонит ($FePb_4Sb_6S_{14}$). Действительно, комплексные руды, содержащие свинец, медь, серебро и ртуть, служат важными промышленными источниками сурьмы. Известны также и небольшие количества оксидных минералов, образующихся в результате выветривания, например валентинит (Sb_2O_3), сервантит (Sb_2O_4) и стибиконит ($Sb_2O_4 \cdot H_2O$). Изредка появляются сообщения об обнаружении самородной сурьмы. Промышленные руды содержат от 5 до 60% сурьмы, причем методы извлечения зависят от уровня содержания. Из сульфидных руд с низким содержанием сурьмы (5–25%) выделяют при нагревании на воздухе летучий оксид, причем вначале легко отделяется оксид мышьяка, благодаря его большей летучести. Оксид суримы может быть восстановлен в отражательной печи древесным углем в присутствии карбонатов или сульфатов щелочных металлов в качестве флюса. Руды с промежуточным содержанием сурьмы (25–40%) плавят в шахтной печи и оксид извлекают из газоотводных труб. Руды, содержащие 40–60% сурьмы плавятся при 550–600 °C в восстановительной атмосфере с образованием Sb_2S_3, который затем обрабатывают железным ломом для удаления серы: $Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$. Некоторые комплексные сульфидные руды подвергают выщелачиванию, а затем применяют процесс электровыделения, например электролиз щелочного ра-

Таблица 13.1. Содержание элементов в земной коре

Элемент	Sn	Eu	Be	**As**	Ta	Ge	In	**Sb**	Cd	Pd	Pt	**Bi**	Os	Au
Содержание, 10^{-4}% (т.е. г на 1 т)	2,1	2,1	2,0	**1,8**	1,7	1,5	0,24	**0,2**	0,16	0,015	0,01	**0,008**	0,005	0,004
Место, занимаемое элементом, в порядке уменьшения распространенности	48=	48=	50	**51**	52	53	61	**62**	63	67	68	**69**	70	71

Дополнение 13.1. Производство и применение мышьяка, сурьмы и висмута [2]

До конца 1980-х гг. основным поставщиком «белого мышьяка» (т.е. As_2O_3) были США, но сейчас снабжение Америки мышьяком полностью зависит от импорта. Мировое производство мышьяка в течение многих лет составляет около 52 000 т в год. Главные поставщики — Франция (10 000 т), Швеция (10 000 т), Россия (8000 т) и Чили (7000 т).

Мышьяк в виде простого вещества используется в основном в сплавах со свинцом и в меньшей степени с медью. Добавление небольшого количества мышьяка улучшает свойства сплава Pb/Sb для аккумуляторных батарей (см. ниже); содержание мышьяка до 0,75% улучшает прочность и литейные качества типографских сплавов; 0,5–2,0% мышьяка повышают сферичность свинцовых боеприпасов. Припой для автомобильных кузовов состоит из 92% свинца, 5,0% сурьмы, 2,5% олова и 0,5% мышьяка. Интерметаллические соединения с алюминием, галлием и индием служат III–V-полупроводниками (с. 242), из них GaAs и InAs особенно ценны для светодиодов, туннельных диодов, источников ИК-излучения, лазерных окон и датчиков Холла (с. 244).

Использование соединений мышьяка в качестве гербицидов и для борьбы с сельскохозяйственными вредителями в настоящее время значительно ограничено по соображениям сохранения окружающей среды, хотя мышьяковая кислота $AsO(OH)_3$ до сих пор применяется для консервации древесины. Оксид мышьяка часто используют для обесцвечивания стекла.

Мировой объем производства сурьмы и ее соединений (в пересчете на Sb) мог составить 116 000 т в 1988 г., и примерно такое же количество вторичной (переработанной) сурьмы могло быть получено плавкой. Однако фактическое производство сурьмы было несколько меньше. При изготовлении свинцовых аккумуляторных батарей применяется сплав, содержащий 2,5–3% сурьмы и следовые количества мышьяка для уменьшения саморазряда, а также для предотвращения газообразования и отравления отрицательного электрода. Другие наиболее значимые области применения сурьмы в США на 1975 г. (тонны в пересчете на Sb) перечислены в таблице.

Применение	Сплав для аккумуляторов	Подшипники	Боеприпасы	Припои	Типографские сплавы	Листовой металл, трубы	Прочие металлы	Неметаллическая продукция
Сурьма (тонны)	4143	365	216	121	68	55	144	6657
%	35,2	3,5	1,8	1,0	0,6	0,5	1,2	56,5

Как и мышьяк, сурьму полупроводниковой чистоты получают химическим восстановлением высокоочищенных соединений. AlSb, GaSb и InSb применяются в производстве инфракрасных приборов, диодов и датчиков Холла. ZnSb обладает хорошими термоэлектрическими свойствами. Применение различных соединений сурьмы будет указано при обсуждении этих соединений.

Мировое годовое производство висмута и его соединений в течение многих лет сохраняется на уровне 4000 т (в пересчете на Bi), примерно в таком же количестве получают вторичный (рафинированный) висмут. Основные страны-производители — Китай, Япония, Перу, Боливия, Мексика, Канада, США и Австралия, которая обеспечивает бо́льшую часть мировых поставок. Потребление металла и его соединений подвержено колебаниям. Например, в США за период с 1973 по 1975 гг. использование металла снизилось в два раза. Висмут главным образом используется в фармацевтике, для изготовления легкоплавких сплавов (включая типографские сплавы, с. 511) и в качестве металлургических добавок.

Несмотря на то что о производственных отравлениях висмутом до сих пор не сообщалось, следует предотвращать попадание его соединений внутрь и вдыхание производственной пыли.

створа тиоантимоната натрия Na_3SbS_4. Сурьму также выделяют из пыли, оседающей на печных газоотводных трубах при плавлении свинца. Неочищенная сурьма содержит свинец, мышьяк, серу, железо и медь. Последние две примеси можно отделить обработкой стибнитом или нагреванием с древесным углем и сульфатом натрия, который используется в качестве флюса. Мышьяк и сера удаляются действием окислительного флюса — смеси $NaNO_3$ и NaOH (или Na_2CO_3). Свинец отделить трудно, но в этом нет необходимости, если сурьма предназначается для использования в свинцовых сплавах (см. ниже). Электролитическое рафинирование позволяет получить сурьму 99,9%-ной чистоты (и выше), а оставшиеся примеси можно удалить (до миллионных долей) зонной плавкой. Масштабы производства и различные области применения сурьмы и ее соединений рассматриваются в дополнении 13.1.

Висмут встречается в природе в основном в виде бисмита (α-Bi_2O_3), висмутина (Bi_2S_3) и бисмутита [$(BiO)_2CO_3$], очень редко встречается самородный висмут в составе свинцовых, серебряных или кобальтовых руд. Основной промышленный источник висмута — заводы по производству свинца/цинка и меди, где висмут является побочным продуктом; способ его выделения определяется природой основного продукта [2]. Сульфидные руды подвергают обжигу, получающийся оксид восстанавливают железом или древесным углем. Благо-

даря низкой температуре плавления, малой растворимости в железе и довольно высокой устойчивости к окислению, висмут можно расплавить и отливать (как и свинец) в железных или стальных емкостях. Подобно сурьме металл слишком хрупок для прокатки, волочения или прессования при комнатной температуре, но выше 225 °C висмут хорошо поддается обработке.

13.2.2. Атомные и физические свойства

Мышьяк и висмут (подобно фосфору) имеют только по одному стабильному изотопу, которые и составляют 100% содержания этих элементов в природе. Соответственно (с. 25) их атомные массы известны с большой точностью (табл. 13.2). Сурьма, как и азот, в природе представлена двумя стабильными изотопами, однако, в отличие от азота, у которого один изотоп существенно преобладает над другим, оба изотопа сурьмы находятся в примерно равных количествах (^{121}Sb — 57,21%, ^{123}Sb — 42,79%), и соответственно атомный вес определен менее точно. Заслуживает внимания тот факт, что самым тяжелым стабильным изотопом в периодической таблице является ^{209}Bi. Все нуклиды (атомные ядра) с бо́льшими массами, чем у $^{209}_{83}$Bi, радиоактивны.

Электронная конфигурация всех элементов 15-й группы в основном состоянии — ns^2np^3 с тремя неспаренными электронами на трех p-орбиталях, что обусловливает большую часть химических свойств элементов этой группы. Однако монотонные закономерности иногда нарушаются (или вообще отсутствуют), во-первых, из-за отсутствия низких по энергии незаполненных d-орбиталей у атома азота, что отличает его от более тяжелых представителей группы, и во-вторых, из-за компенсирующего влияния нижних заполненных d- и f-орбиталей у мышьяка сурьмы и висмута. Нарушения монотонных зависимостей становятся очевидны, если графически представить энергии ионизации (табл. 13.2) как функции порядкового номера элемента. Таблица 13.2 также содержит приближенные данные об общепринятых ковалентных радиусах одинарных связей для координационного числа 3, хотя приведенные значения варьируются в различных сводных таблицах на ±0,004 нм и могут использоваться лишь как грубое приближение. Эффективные ионные радиусы для КЧ 6 для степеней окисления +3 и +5 взяты из сводных таблиц Р. Шеннона [3], однако это вовсе не означает присутствие катионов M^{3+} и M^{5+} во многих соединениях данных элементов.

Мышьяк, сурьма и висмут существуют в нескольких аллотропны формах [4, 5], хотя они не столь разнообразны, как у фосфора (с. 451). Мышьяк кристаллизуется в трех модификациях, из которых обычная серая «металлическая» ромбоэдрическая α-форма наиболее устойчива при комнатной температуре. Она состоит из складчатых сеток из ковалентно связанных атомов мышьяка; сетки образуют слои, расположенные перпендикулярно гексагональной оси c (см. рис. 13.1). Внутри слоя каждый атом As имеет три ближайших соседа на расстояниях 0,2517 нм, валентный угол As–As–As равен 96,7°; каждый атом также имеет три более отдаленных соседа в соседних слоях на расстояниях 0,312 нм. α-Формы сурьмы и висмута изоструктурны α-мышьяку, геометрические параметры приведены в табл. 13.3. Видно, что различие между межатомными расстояниями в слое и между слоями постепенно уменьшается, несмотря на то что валентные углы почти не меняются.

Таблица 13.2. Атомные свойства элементов 15-й группы

Свойство		N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер		7	15	33	51	83
Атомная масса (на 1997 г.)		14,00674(7)	30,973762(4)	74,92160(2)	121,760(1)	208,98038(2)
Электронная конфигурация		[He]$2s^22p^3$	[Ne]$3s^23p^3$	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^3$	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
Энергии ионизации, МДж · моль$^{-1}$	(I)	1,402	1,012	0,947	0,834	0,703
	(II)	2,856	1,903	1,798	1,595	1,610
	(III)	4,577	2,910	2,736	2,443	2,466
Сумма (I + II + III), МДж · моль$^{-1}$		8,835	5,825	5,481	4,872	4,779
Сумма (IV + V), МДж · моль$^{-1}$		16,920	11,220	10,880	9,636	9,776
Электроотрицательность χ		3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
$r_{ков}$ (M^{III} одинарная связь), нм		0,070	0,110	0,120	0,140	0,150
$r_{ион}$	(КЧ 6) (M^{III}), нм	(0,016)	0,044	0,058	0,076	0,103
	(КЧ 6) (M^{V}), нм	(0,013)	0,038	0,046	0,060	0,076

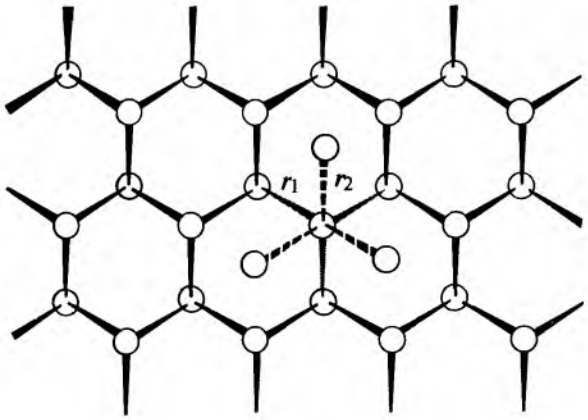


Рис. 13.1. Складчатые слои в структуре As; каждый атом As пирамидально координирован тремя соседями на расстоянии r_1 (0,252 нм). Расположение атомов As в следующем слое ($r_2 = 0{,}312$ нм) показано прерывистыми линиями

Таблица 13. 3. Сравнение черного P с α-ромбоэдрическими формами As, Sb и Bi

	r_1, нм	r_2, нм	r_2/r_1	∠ M–M–M
Черный P	0,2231 (средн.)	0,3324 (средн.)	1,490	два 96,3° (один 102,1°)
α-As	0,2517	0,3120	1,240	96,7°
α-Sb	0,2908	0,3355	1,153	96,6°
α-Bi	0,3072	0,3529	1,149	95,5°

Как известно, в газообразном состоянии мышьяк существует в виде тетраэдрических молекул As_4 (межатомное расстояние 0,2435 нм); при сублимации мышьяка получается желтая кубическая форма, которая, вероятно, также содержит фрагменты As_4, хотя структура этой модификации пока не установлена вследствие разложения кристаллов под действием рентгеновских лучей. Минерал арсеноламприт представляет собой другую полиморфную форму — ε-мышьяк, возможно, изоструктурную «металлическому» ромбическому фосфору.

Сурьма имеет еще пять аллотропных форм помимо α-формы, которая обсуждалась выше. Желтая форма неустойчива при температурах выше –90 °C, охлаждением газообразной сурьмы может быть получена черная форма, а взрывчатая форма (возможно, с примесями) получается электролитическим путем. Две остальные формы образуются при высоком давлении: форма I имеет примитивную кубическую кристаллическую решетку ($a_0 = 0{,}2966$ нм), она получается при давлении в 50 кбар (5 ГПа, $5 \cdot 10^9$ Н · м$^{-2}$) из α-формы: происходит увеличение ромбоэдрического угла от 57,1° до 60,0° одновременно с небольшим смещением атомных позиций, так что каждый атом становится окруженным шестью соседними атомами на одинаковых расстояниях. Дальнейшее увеличение давления до 90 кбар приводит к форме II, которая представляет собой гексагональную плотнейшую упаковку с КЧ 12 и межатомным расстоянием 0,328 нм.

Для висмута описаны несколько полиморфных модификаций, но их структуры точно не установлены, за исключением α-висмута (см. выше) и ζ-висмута, который образуется при давлении 90 кбар и обладает объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой с восемью ближайшими атомами на расстоянии 0,3291 нм.

Физические свойства α-ромбоэдрических форм мышьяка, сурьмы и висмута приведены в табл. 13.4. Данные для азота (N_2) и фосфора (P_4) приведены для сравнения. Кристаллический мышьяк довольно летуч, давление паров над твердым веществом достигает 1 атм при температуре 615 °C, что на ~200 °C ниже его температуры плавления (816 °C при давлении в 38,6 атм, или 3,91 МПа). Сурьма и висмут значительно менее летучи и имеют существенно более низкие температуры плавления, чем мышьяк, поэтому оба элемента демонстрируют большие диапазоны температур существования вещества в жидком состоянии при атмосферном давлении.

Таблица 13.4. Некоторые физические свойства простых веществ элементов 15-й группы

Свойство	N_2	P_4	α-As	α-Sb	α-Bi
Т. пл., °C	−210,0	44,1	816 (38,6 атм)	630,7	271,4
Т. кип., °C	−195,8	280,5	615 (возг.)	1753	1564
Плотность (25 °C), г · см$^{-3}$	0,879 (−210 °C)	1,823	5,778 [a]	6,684	9,808
Твердость (по шкале Мооса)	–	–	3,5	3–3,5	2,5
Удельное электрическое сопротивление (20 °C), мкОм · см	–	–	33,3	41,7	120
Коэффициент сжатия при замораживании, %	–	–	10	0,8	−3,32

[a] Желтый As_4 имеет $d_{25} = 1{,}97$ г · см$^{-3}$; ср. с различием в плотности ромбоэдрического черного P (3,56 г · см$^{-3}$) и белого P_4 (1,823 г · см$^{-3}$) (с. 449, 452).

Мышьяк образует хрупкие кристаллы серостального цвета, внешне похожие на металл. Однако кристаллы не обладают ковкостью и характеризуются относительно высоким удельным электрическим сопротивлением (33,3 мкОм · см); на этом основании и с учетом амфотерности и промежуточной химической природы между металлами и неметаллами мышьяк классифицируют как металлоид, а не истинный металл. Сурьма также очень хрупкая и образует синевато-белые слоистые блестящие кристаллы с большим удельным электрическим сопротивлением (41,7 мкОм · см). Для сравнения: удельные электрические сопротивления хорошо проводящих металлов — Ag (1,59), Cu (1,72), Al (2,82 мкОм · см), плохо проводящих металлов — Sn (11,5) и Pb (22 мкОм · см). Висмут имеет еще большее удельное сопротивление (120 мкОм · см), что даже превосходит сопротивление такого специального сплава, как нихром (100 мкОм · см). Висмут представляет собой хрупкий белый кристаллический металл с розоватым оттенком. Он наиболее диамагнитный из всех металлов (магнитная восприимчивость $17{,}0 \cdot 10^{-9}$ м$^3 \cdot$ кг$^{-1}$; для перевода из системы СИ в СГС значение необходимо умножить на $10^3/4\pi$, т.е. $1{,}35 \cdot 10^{-6}$ см$^3 \cdot$ г$^{-1}$). Висмут имеет самую высокую постоянную Холла по сравнению с остальными металлами и нетипичен тем, что расширяется при затвердевании из расплава, чем похож на галлий и германий.

13.2.3. Химические свойства

Мышьяк устойчив в сухом воздухе, но во влажном воздухе поверхность окисляется с образованием тусклого золотисто-бронзового налета, который переходит в черное покрытие при дальнейшем воздействии влажной атмосферы. При нагревании на воздухе мышьяк возгоняется и окисляется до As_4O_6; этот оксид ядовит, имеет запах чеснока. При температуре выше 250–300 °C реакция сопровождается фосфоресценцией (ср. с P_4, с. 444). При сжигании в кислороде мышьяк ярко горит с образованием оксидов As_4O_6 и As_4O_{10}. Металлы взаимодействуют с мышьяком с образованием арсенидов (с. 518). В атмосфере фтора мышьяк сгорает с образованием AsF_5 (с. 524), взаимодействие с другими галогенами приводит к AsX_3 (с. 522). Мышьяк неохотно реагирует с водой, растворами щелочей, неокисляющими кислотами, но взаимодействие с разбавленной азотной кислотой приводит к образованию мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3). Действие горячей концентрированной азотной кислоты приводит к мышьяковой кислоте (H_3AsO_4), а при взаимодействии с горячей концентрированной серной кислотой образуется As_4O_6. Взаимодействие мышьяка с расплавом гидроксида натрия приводит к выделению водорода:

$$As + 3NaOH \longrightarrow Na_3AsO_3 + {}^3/_2H_2$$

Важное свойство, которым мышьяк обладает наряду с соседними элементами, непосредственно следующими за переходными элементами третьего периода (т.е. Ge, As, Se и Br), и которое отличает его от соседей по группе (фосфора и сурьмы), — это трудность окисления до соответствующей номеру группы степени окисления +5. Следовательно, As_4O_{10} и H_3AsO_4 — окислители, а арсенаты используются как окислители в титримерии (с. 537).

Электронная конфигурация мышьяка в основном состоянии ns^2np^3 (как и для всех элементов 15-й группы) характеризуется наличием трех неспаренных электронов. При присоединении к атому одного электрона сродство к электрону значительно, но присоединение большего числа электронов затруднено из-за сильного кулоновского отталкивания, поэтому образование As^{3-} — сильно эндотермический процесс. В соответствии с этим не существует ионных соединений мышьяка, содержащих трехзарядные анионы. Соединения типа Na_3As представляют собой интерметаллические соединения или сплавы. Несмотря на металлоидный характер простого вещества, по энергии ионизации и электроотрицательности мышьяк сходен с фосфором (табл. 13.2) и легко образует прочные ковалентные связи с большинством неметаллов. Так, AsX_3 (X = H, галоген, R, Ar и т.д.) — это молекулы с ковалентными связями, подобные PX_3, а четвертичные арсины широко используются в качестве лигандов для переходных металлов класса *b* (мягких кислот Льюиса) (т. 2, с. 251) [6]. По структуре As_4O_6 и As_4O_{10} подобны фосфорным аналогам. Сульфиды также представляют собой ковалентные гетероциклические молекулы, хотя по стехиометрии и строению отличаются от сульфидов фосфора.

Сурьма во многом напоминает мышьяк, но менее реакционноспособна. Она устойчива к воздействию воздуха и влаги при комнатной температуре. При нагревании в контролируемых условиях она окисляется с образованием Sb_2O_3, Sb_2O_4 или Sb_2O_5. Сурьма энергично взаимодействует с хлором и более спокойно с бромом и иодом, давая

SbX_3; при нагревании также взаимодействует с серой. Молекулярный водород непосредственно не вступает во взаимодействие с сурьмой (с. 519), а SbH_3 очень ядовит и термически чрезвычайно неустойчив. Разбавленные кислоты не действуют на сурьму, концентрированные кислоты-окислители взаимодействуют легко, например концентрированная азотная кислота приводит к образованию гидратированного Sb_2O_5. При взаимодействии с царской водкой получается раствор $SbCl_5$. Реакция с горячей серной кислотой приводит к образованию соли $Sb_2(SO_4)_3$.

При переходе к висмуту продолжается закономерное усиление электроположительных свойств; Bi_2O_3 — основной оксид в отличие от амфотерных оксидов сурьмы и мышьяка и кислотных оксидов фосфора и азота. Возрастает также склонность к образованию солей оксокислот в реакции металла или его оксида с кислотой, например $Bi_2(SO_4)_3$ и $Bi(NO_3)_3$. Прямое взаимодействие висмута с кислородом, серой и галогенами при повышенных температурах приводит к образованию соответственно Bi_2O_3, Bi_2S_3 и BiX_3. Однако увеличение размера атома металла приводит к постепенному уменьшению прочности ковалентной связи в ряду P > As > Sb > Bi. Это особенно ярко проявляется в неустойчивости BiH_3 и многих висмуторганических соединений (с. 556).

Большинство закономерностей качественно можно понять, исходя из общих атомных свойств, перечисленных в табл. 13.2, хотя количественные соотношения из них вывести нельзя. Соединения со степенью окисления висмута +5 менее устойчивы, чем соответствующие соединения сурьмы (см. с. 217); не только сумма 4-ой и 5-ой энергий ионизации для висмута больше, чем для сурьмы (9,78 против 9,63 МДж · моль$^{-1}$), но и энергии перехода одного из ns^2-электронов на вакантную *nd*-орбиталь также больше для висмута (и для мышьяка), чем для сурьмы. Обсуждение окислительно-восстановительных свойств (с. 537) и роли *d*-орбиталей (с. 213) также важно. Висмут проявляет поразительное сходство с лантаном в кристаллической структуре оксохлорида MOCl и в изоморфизме сульфатов и двойных нитратов. Причина, несомненно, в близости радиусов катионов: Bi^{3+} — 0,103 нм, La^{3+} — 0,1032 нм.

Для элементов данной подгруппы известны все координационные числа от 1 до 10 (и 12), хотя 3, 4, 5 и 6 встречаются наиболее часто. Примерами соединений с КЧ 1 служат RC≡As [7] (R = 2,4,6-$Bu^t_3C_6H_2$; ср. с RC≡P, с. 504) и тетраэдрические анионы $SiAs_4^{8-}$ и $GeAs_4^{8-}$ (изоэлектронные SiO_4^{4-} и GeO_4^{4-}), которые встречаются в блестящих темных металлических фазах Цинтля Ba_4MAs_4 [8]. Координационное число 2 (с уголковой координацией) наиболее присуще гетероциклическим органическим соединениям (с. 550) и кластерным анионам типа As_7^{3-}, Sb_7^{3-}, As_{11}^{3-} и их производным (с. 547). Редкий пример линейного комплекса с КЧ = 2 — недавно изученный комплекс димарганца $[(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2Mn{=}As{=}Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)]^+$, выделенный в виде темно-коричневой соли с трифлат-анионом $CF_3SO_3^-$. Валентный угол Mn–As–Mn равен 176,3°, расстояние As–Mn — 0,215 нм [9]. Примеров пирамидальной конфигурации As, Sb и Bi с КЧ 3 очень много, а плоская конфигурация встречаются крайне редко. Примерами служат соединения типа $[PhAs(Cr(CO)_5)_2]$ и $[PhSb(Mn(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2)_2]$ (с. 555). Позже будут приведены примеры координации с КЧ 4 (тетраэдрическая, уплощенная тетраэдрическая и «качели»), с КЧ 5 (тригонально-бипирамидальная, квадратно-пирамидальная) и с КЧ 6 (октаэдрическая, 3 + 3 и пентагонально-пирамидальная).

Бóльшие координационные числа менее характерны и в основном известны только для висмута: КЧ 7 найдено в комплексе с тетрадентатным краун-эфиром $[BiCl_3(12\text{-краун-}4)]$ [10] и комплексе висмута с новым гептадентатным анионным лигандом «saltren» (H_3L), т.е. $N(CH_2CH_2N{=}CHC_6H_4OH)_3]$ [11]. Первый пример КЧ 8 был обнаружен в бесцветном аддукте (2 : 1) $[2BiCl_3 \cdot (18\text{-краун-}6)]$, структура которого, по данным рентгеноструктурного анализа, включает необычный восьмикоординационный катион висмута $[BiCl_2(18\text{-краун-}6)]^+_2$ $[Bi_2Cl_8]^{2-}$ [10]. В дискретном комплексе $[Bi(-O-C(Bu^t){=}C-N{=}C-C(Bu^t){=}O{\rightarrow})_3]$ у атома Bi КЧ 9, координационный полиэдр — слегка скрученная трехшапочная тригональная призма [12]. Еще бóльшие координационные числа у атомов мышьяка и сурьмы, внедренных в родиевые карбонильные кластерные анионы. Например, атом As окружен двухшапочной квадратной антипризмой из десяти атомов Rh в $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$ [13], а атом Sb окружен икосаэдром из 12 атомов Rh в $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$ [14]. В обоих случаях анионы служат первыми примерами комплексов, в которых мышьяк или сурьма выступают в роли 5-электронных доноров (ср. с фосфором как 5-электронным донором в $[Rh_9P(CO)_{21}]^{3-}$). Во всех этих кластерах число валентных электронов точно соответствует правилам Уэйда для *клозо*-структур (с. 158, 170).

13.3. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута [15]

13.3.1. Интерметаллические соединения и сплавы [16, 17]

Большинство металлов образуют арсениды, антимониды и висмутиды; многие из этих соединений вызывают интерес благодаря своим необычным структурам или ценным физическим свойствам. Как и в случае боридов (с. 145), карбидов (с. 280), силицидов (с. 316), нитридов (с. 391) и фосфидов (с. 457), классификация затруднена из-за разнообразия стехиометрий, сложности структур и промежуточной природы связи. Соединения обычно получают прямым взаимодействием простых веществ, взятых в требуемом соотношении; типичны следующие составы: M_9As, M_5As, M_4As, M_3As, M_5As_2, M_2As, M_5As_3, M_3As_2, M_4As_3, M_5As_4, MAs, M_3As_4, M_2As_3, MAs_2 и M_3As_7. Сурьма и висмут образуют похожие ряды. Многие из этих интерметаллических соединений существуют в некоторой области составов, и нестехиометричность весьма обычна.

Электроположительные щелочные металлы 1-й группы образуют соединения состава M_3E (E = As, Sb, Bi), металлы 2-й и 12-й групп образуют соединения типа M_3E_2. Формально их можно записать $M_3^+E^{3-}$ и $M_3^{2+}E_2^{3-}$, но они даже менее ионные, чем Li_3N (с. 82), и имеют много металлических свойств. Более того, обнаружены другие стехиометрические соотношения (например, LiBi, KBi_2, $CaBi_3$), которые не укладываются в рамки ионной модели, и, наоборот, соединения состава M_3E образуют многие металлы, которым не свойственна валентность, равная 1, например Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mn. Очевидно, наличие сильного дополнительного взаимодействия между разными атомами, на которое указывают высокие температуры плавления многих соединений; например, Na_3Bi плавится при температуре 840 °C, в то время как температура плавления натрия 98 °C, а висмута — 271 °C. Многие соединения M_3E имеют гексагональную структуру Na_3As (анти-LaF_3), в которой равное число атомов натрия и мышьяка образуют гексагональную сетку, как в нитриде бора, а остальные атомы натрия расположены слоями с обеих сторон этой сетки. Каждый атом As окружен пятью атомами Na, которые находятся в вершинах тригональной бипирамиды (три на расстоянии 0,294 нм, два — на 0,299 нм), шесть других атомов Na расположены на расстояниях 0,330 нм и образуют тригональную призму (т.е. всего 11 атомов Na). В структуре присутствуют атомы Na двух типов, оба характеризуются высокими КЧ и смешанным координационным окружением из атомов As и Na; все расстояния Na–Na (0,328–0,330 нм) меньше, чем в металлическом натрии (0,3716 нм). Соединения обладают либо металлической проводимостью, либо относятся к полупроводникам. Еще более компактной металлической кубической структурой обладают β-Li_3Bi, β-Li_3Sb и M_3E (M = Rb, Cs, E = Sb, Bi).

Некоторые системы щелочной металл–элемент 15-й группы приводят к соединениям состава ME. Из них LiBi и NaBi имеют структуры типичных сплавов и становятся сверхпроводниками при температурах ниже 2,47 K и 2,22 K соответственно. Другие, например LiAs, NaSb и KSb, содержат параллельные бесконечные спирали из атомов As или Sb, поэтому их формулы можно записать как $M_n^+(E_n)^{n-}$, где $(E_n)^{n-}$ — спирали, изоэлектронные с ковалентными цепями из атомов Se и Te (т. 2, с. 104). Однако их металлический блеск и электропроводность свидетельствуют о по крайней мере частичном металлическом связывании. Внутри спиральной цепочки расстояния As–As составляют 0,246 нм (в самом мышьяке — 0,252 нм), Sb–Sb — 0,285 нм (в самой сурьме — 0,291 нм).

Соединения со Sc, Y, лантанидами и актинидами делятся на три типа. Соединения состава ME обладают 6-координационной структурой NaCl, тогда как M_3E_4 (и иногда M_4E_3) кристаллизуются в объемно-центрированной структуре фосфида тория (Th_3P_4) с 8-координированным атомом металла. Структура соединений ME_2 подобна $ThAs_2$, в которой каждый атом Th окружен девятью атомами As. Большинство этих соединений обладают металлическими свойствами, соединения урана относятся к магнитно-упорядоченным. Подробное описание структур и свойств нескольких сотен соединений этих элементов с переходными металлами выходит за рамки данной книги, но три особенно важных структурных типа следует упомянуть из-за их широкой распространенности и взаимосвязи с другими структурными типами, а именно $CoAs_3$, NiAs и структуры, родственные FeS_2 (марказит, пирит, лёллингит и т.д.).

$CoAs_3$ встречается в природе в виде минерала скуттерудита, это диамагнитный полупроводник с кубической структурой, похожей на ReO_3 (т. 2, с. 379), но с систематическим искажением, которое приводит к образованию плоских цилов As_4. Такой же структурный мотив обнаружен в MP_3 (M = Co, Ni, Rh, Pd), MAs_3 (M = Co, Rh, Ir) и MSb_3 (M = Co, Rh, Ir). Элементарная ячейка (рис. 13.2) содержит 8 атомов Co и 24 атома As (т.е. $6As_4$): из

направлений сдвигов различных наборов атомов следует, что две из восьми исходных ячеек ReO_3 не содержат групп As_4. Каждый атом As имеет почти правильное тетраэдрическое окружение из двух атомов Co и двух атомов As. Каждый атом Co имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение из шести атомов As. Плоские группы As_4 не являются квадратами, стороны прямоугольника равны 0,246 и 0,257 нм (ср. с 0,244 нм в тетраэдрической молекуле As_4). Искажение структуры ReO_3 (в которой каждый атом As был бы окружен восьмью эквидистантными соседними атомами на расстоянии около 0,330 нм) позволяет атомам мышьяка сблизиться с образованием групп из четырех атомов, хотя это и не происходит настолько, чтобы образовать шесть эквидистантных связей As–As, как в тетраэдрической молекуле As_4. Расстояния в прямоугольнике P_4 в изоструктурых фосфидах составляет 0,223 и 0,231 нм (ср. с 0,225 нм в тетраэдрической молекуле P_4).

Структура NiAs — один из наиболее распространенных структурных типов для соединений состава MX; по числу соединений этот тип уступает лишь структурному типу NaCl. Структурный тип NiAs характерен для соединений переходных металлов с мышьяком, сурьмой и висмутом, халькогенами (т. 2, с. 100) и изредка оловом. Примерами таких соединений с элементами 15-й группы служат Ti(As, Sb), V(P, Sb), CrSb, Mn(As, Sb, Bi), FeSb, Co(As, Sb), Ni(As, Sb, Bi), RhBi, Ir(Sb, Bi), PdSb, Pt(Sb, Bi). Структура данного типа показана на рис. 13.3,*а*: каждый атом Ni окружен восьмью атомами — шестью атомами As и двумя атомами Ni (которые компланарны четырем атомам As); атомы As образуют плотнейшую гексагональную упаковку, пустоты которой заполнены атомами Ni таким образом, что каждый атом As окружен тригональной призмой из шести атомов Ni. Другая важная особенность этой структуры — сближение атомов никеля в цепочки вдоль вертикальной оси *c*. Элементарная ячейка (рис. 13.3,*б*) содержит Ni_2As_2; если центральный слой атомов никеля не учитывать, то получится структура CdI_2 (рис. 13.3,*в*). Такая структурная взаимосвязь объясняет широкие интервалы составов, часто наблюдаемые в соединениях с подобной структурой, так как частичное заполнение промежуточного слоя приводит к соединениям с общей формулой $M_{1+x}X_2$ ($0 < x < 1$). С халькогенами данный интервал иногда расширяется от ME до ME_2, но для As, Sb и Bi он никогда не достигает ME_2, и интерметаллические соединения этого состава имеют структуру марказита или пирита FeS_2 (т. 2, с. 36), либо сжатую структуру марказита (лёллингита) $FeAs_2$. Все три структурных типа содержат группы E_2. Примеры:

тип марказита:	$NiAs_2$, $NiSb_2$
тип пирита:	$PdAs_2$, $PdSb_2$, $PtAs_2$, $PtSb_2$, $PtBi_2$, $AuSb_2$
тип лёллингита:	$CrSb_2$, FeP_2, $FeAs_2$, $FeSb_2$, RuP_2, $RuAs_2$, $RuSb_2$, OsP_2, $OsAs_2$, $OsSb_2$
тройные соединения:	CoAsS (т.е. «пирит» $Co_2As_2S_2$), NiSbS {т.е. «пирит» Ni(Sb–S)}, NiAsS (т.е. пирит со случайным распределением As и S по позициям S)

Соединения мышьяка, сурьмы и висмута с металлами 13-й группы (Al, Ga, In, Tl) представляют важный класс III–V-полупроводников, структура, свойства и применение которых подробно обсуждались на с. 242–245. Элементы 14-й группы также легко вступают во взаимодействие с мышьяком, сурьмой и висмутом, образуя соединения типа GeAs (т. пл. 737 °C), $GeAs_2$ (т. пл. 732 °C), SnAs (структурный тип NaCl, сверхпроводник ниже 3,5 K), Sn_4As_3 (дефектная структура NaCl, сверхпроводник ниже 1,2 K). Различные технологические применения сплавов мышьяка, сурьмы и висмута со свинцом и оловом были рассмотрены на с. 349 и 350 (дополнение 10.1 и 10.2).

13.3.2. Гидриды мышьяка, сурьмы и висмута

AsH_3, SbH_3 и BiH_3 чрезвычайно ядовиты, термически неустойчивы, представляют собой бесцветные газы, их физические свойства, а также для сравнения свойства аммиака (с. 394) и фосфина (с. 460) приведены в табл. 13.5. Очевидно отсутствие водородных связей между молекулами; сродство к протону (основность) очень низкая, а склонность к образованию ониевых ионов MH_4^+ (аналогичных NH_4^+) для данных соединений невелика. Однако недавно были выделены термически неустойчивые соли $[AsH_4]^+[SbF_6]^-$ (разлагается при –40 °C), $[AsH_4]^+[AsF_6]^-$ (разлагается при –75 °C), $[SbH_4]^+[SbF_6]^-$ (разлагается при –70 °C); это бесцветные кристаллы, чувствительные к действию воздуха и влаги, полученные протонированием гидридов MH_3 подходящими сверхкислотами HF/MF_5 (M = As, Sb) [18]. Постепенное увеличение плотностей жидкостей вблизи точек кипения ожидаемо, как и увеличение расстояния M–H. Имеется также небольшое уменьшение угла H–M–H с увеличением молекулярной массы, хотя различие

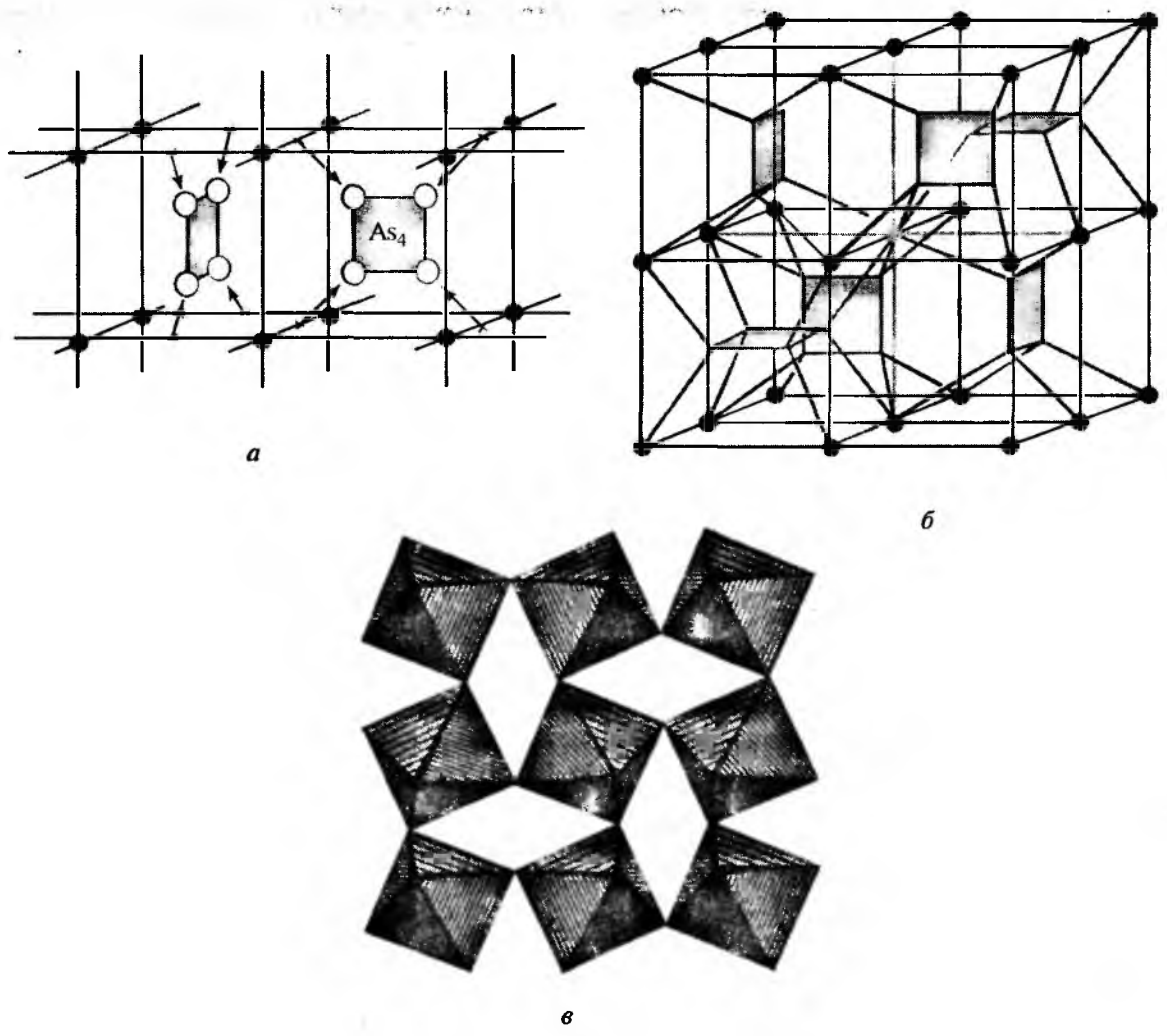


Рис. 13.2. Кубическая структура скуттерудита ($CoAs_3$): *а* — родство со структурой ReO_3; *б* — элементарная ячейка (показано, что квадратные группы из атомов As располагаются только в 6 из 8 октантов кубической элементарной ячейки, полное координационное окружение атома Co (КЧ 6) показано только для атома в центре ячейки); *в* — фрагмент элементарной ячейки, показывающий, что октаэдры $\{CoAs_6\}$ связаны вершинами с образованием квадратов As_4

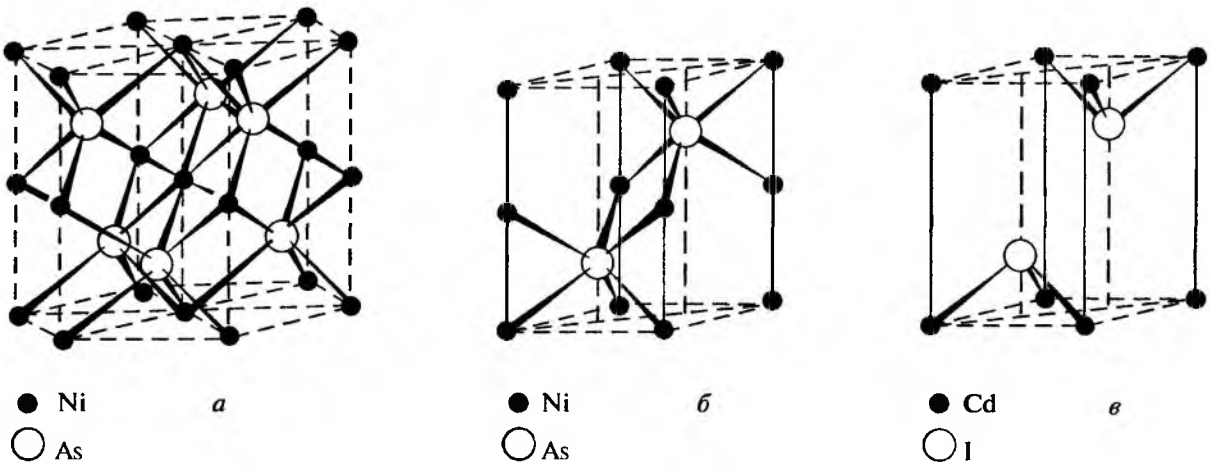


Рис. 13.3. Структура арсенида никеля: *а* — три элементарные ячейки; *б* — одна элементарная ячейка (Ni_2As_2); *в* — элементарная ячейка слоистой структуры CdI_2 (для сравнения, см. текст)

Таблица 13.5. Сравнение физических свойств AsH_3, SbH_3 и BiH_3 со свойствами NH_3 и PH_3

Свойство	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Т. пл., °C	−77,8	−133,5	−116,3	−88	–
Т. кип., °C	−34,5	−87,5	−62,4	−18,4	+16,8 (экстрапол.)
Плотность, г·см$^{-3}$ (темпер., °C)	0,683 (−34)	0,746 (−90)	1,640 (−64)	2,204 (−18)	–
$\Delta H°_{обр}$, кДж·моль$^{-1}$	−46,1	−9,6(?)	66,4	145,1	277,8
Расстояние (M−H), нм	0,1017	0,1419	0,1519	0,1707	–
Угол H−M−H, градусы	107,8	93,6	91,8	91,3	–

между AsH_3 и SbH_3 сопоставимо с экспериментальной ошибкой. Быстрое снижение термической устойчивости находит отражение в стандартных энтальпиях образования $\Delta H°_{обр}$; AsH_3 разлагается на элементы при нагревании до 250–300 °C, SbH_3 постепенно разлагается при комнатной температуре, а BiH_3 не может существовать при температурах выше –45 °C.

Арсин AsH_3 получается в результате восстановления многих мышьяксодержащих соединений водородом в момент выделения, а его разложение на нагретой стеклянной поверхности с образованием металлического зеркала служит основой качественной реакции Марша на мышьяк. Восстановление $AsCl_3$ при низкой температуре действием $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире приводит к образованию арсина с хорошим выходом. Арсин также можно получить гидролизом различных арсенидов электроположительных металлов (Na, Mg, Zn, и т.д.) растворами разбавленных кислот. Подобным образом получают и стибин, например:

$$Zn_3Sb_2 + 6H_3O^+ \xrightarrow[\text{выход 14\%}]{HCl(aq)} 2SbH_3 + 3Zn^{2+} + 6H_2O$$

$$SbO_3^{3-} + 3Zn + 9H_3O^+ \longrightarrow SbH_3 + 3Zn^{2+} + 12H_2O$$

$$SbCl_3 \text{ (в } NaCl(aq)) + NaBH_4 \longrightarrow SbH_3 \text{ (высокий выход)}$$

Как AsH_3, так и SbH_3 легко окисляются до триоксида и воды; подобные реакции идут с серой и селеном. AsH_3 и SbH_3 при нагревании с металлами образуют арсениды и антимониды; эта реакция находит применение в полупроводниковой технологии; например, высокоочищенный стибин используется как газообразная легирующая добавка n-типа для кремния (с. 313).

Висмутин BH_3 чрезвычайно неустойчив; впервые он был обнаружен в следовых количествах Ф. Пинетом, который использовал радиохимическую методику с применением $^{212}Bi_2Mg_3$. Эти эксперименты, проведенные в 1918 г., — один из первых примеров применения экспериментов с радиохимическими метками в химии. Последующие работы по восстановлению $BiCl_3$ с помощью BH_4^- оказались неудачными, получить макроскопические количества газа не удалось. Лучший способ получения (1961 г.) — диспропорционирование $MeBiH_2$ при –45 °C в течение нескольких часов, в реакции можно использовать и Me_2BiH:

$$Me_{3-n}BiH_n \xrightarrow{-45\,°C} \frac{n}{3}BiH_3 + \frac{3-n}{3}BiMe_3$$

Изредка появляются сообщения о синтезе низших гидридов типа As_2H_4, однако это очень нестойкие частицы и об их свойствах мало что известно (см. с. 543, ср. с N_2H_4, с. 400; P_2H_4, с. 461). Недавние расчеты *ab initio* с полной оптимизацией (включая релятивистские поправки на ядерный потенциал) привели к заключению, что частицы с двойной связью типа HM=MH (M = P, As, Sb и Bi) должны существовать в виде плоских молекул в *транс*-конфигурации (симметрия C_{2v}) [19]. Хорошее согласие с экспериментальными межатомными расстояниями в изученных органических дифосфенах (с. 506) и диарсенах дает дополнительное подтверждение рассчитанным расстояниям –Sb=Sb– (0,2608 нм) и –Bi=Bi– (0,2719 нм), которые на 9% короче расстояний для одинарных связей (сравните с –P=P– 0,2005 нм, –As=As– 0,2227 нм). Рассчитанные валентные углы H–M–M в H_2M_2 (M = P, As, Sb, Bi) составляют 96,2°, 94,4°, 93,0° и 91,8° соответственно.

13.3.3. Галогениды и их производные

Многочисленные галогениды As, Sb и Bi значительно различаются по физическим свойствам, структуре, типу связывания и химической активности. Разделение на ионные, координационные и ковалентные (молекулярные) структуры в галогенидах и их комплексах часто зависит от чисто случайных факторов и нередко скорее мешает, чем

помогает распознать основные структурные принципы и природу связывания. Следует также отметить чередование устойчивости соединений со степенью окисления элемента +5. Удобно разделить обсуждение на пять частей, рассматривая по очереди тригалогениды MX_3, пентагалогениды MX_5, другие галогениды, галогенидные комплексы M^{III} и M^{V} и оксогалогениды.

Тригалогениды MX_3

Все 12 соединений хорошо известны и доступны в готовом виде; их физические свойства представлены в табл. 13.6. Сравнение с соответствующими данными для NX_3 (с. 410) и PX_3 (с. 463) также поучительно. Изменения температур плавления и кипения, а также плотности далеки от монотонных и отражают различие структур и типов связей. Так, AsF_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbCl_3$ и $SbBr_3$ — легколетучие молекулярные вещества, тогда как AsI_3, SbF_3 и BiX_3 демонстрируют протяженную систему взаимодействий в твердом состоянии. Изменения энтальпий образования из простых веществ носит более последовательный характер: –925 кДж · моль$^{-1}$ для MF_3, ~–350 кДж · моль$^{-1}$ для MCl_3, ~–245 кДж · моль$^{-1}$ для MBr_3 и ~–100 кДж · моль$^{-1}$ для MI_3. В пределах средних значений, однако, AsF_3 значительно более экзотермичен, чем SbF_3 и BiF_3, тогда как для хлоридов верно обратное; наблюдается также монотонное увеличение устойчивости в ряду As < Sb < Bi для бромидов и для иодидов этих элементов.

Все трифториды легко получаются действием HF на оксид M_2O_3 (прямое фторирование M или M_2O_3 фтором дает MF_5, с. 524). Из-за того что AsF_3 легко гидролизуется, реакция лучше протекает в неводных условиях при использовании H_2SO_4/CaF_2 или HSO_3F/CaF_2, но для получения других фторидов можно использовать водный HF. Трихлориды, трибромиды и трииодиды As и Sb синтезируют прямой реакцией X_2 с M или M_2O_3, тогда как менее легко гидролизуемые BiX_3 можно получить обработкой Bi_2O_3 водными HX. Возможны разные варианты этих реакций; например, $AsCl_3$ можно получить хлорированием As_2O_3 хлором, концентрированной HCl или H_2SO_4/MCl.

Молекулы всех тригалогенидов As пирамидальные с углом X–As–X в газовой фазе в пределах 96–100°. Эта структура сохраняется в твердом состоянии: у AsI_3 упаковка такова, что каждый атом As окружен октаэдром из шести атомов I с тремя короткими и тремя длинными расстояниями As–I (0,256 и 0,350 нм; их соотношение 1,37, среднее значение 0,303 нм). Атомы I образуют правильную гексагональную плотнейшую упаковку. Подобную слоистую структуру имеют SbI_3 и BiI_3, но атомы металла постепенно приближаются к центру октаэдра I_6:

3 связи Sb–I с длиной 0,287 нм и 3 с длиной 0,332 нм; их соотношение 1,16, среднее значение 0,310 нм

все 6 связей Bi–I 0,310 нм; «соотношение» 1,00

Таблица 13.6. Некоторые физические свойства тригалогенидов мышьяка, сурьмы и висмута

Соединение	Цвет и агрегатное состояние при 25 °C	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d, г · см$^{-3}$ (темпер., °C)	$\Delta H°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$
AsF_3	Бесцветная жидкость	−6,0	62,8	2,666 (0°)	−965,5
$AsCl_3$	Бесцветная жидкость	−16,2	130,2	2,205 (0°)	−305,0
$AsBr_3$	Светло-желтые кристаллы	+31,2	221	3,66 (15°)	−197,0
AsI_3	Красные кристаллы	140,4	~400	4,39 (15°)	−58,2
SbF_3	Бесцветные кристаллы	290	~345	4,38 (25°)	−915,5
$SbCl_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	73,4	223	3,14 (20°)	−382,2
$SbBr_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	96,0	288	4,15 (25°)	−259,4
SbI_3	Красные кристаллы	170,5	401	4,92 (22°)	−100,4
BiF_3	Серо-белый порошок	649 [a]	900	~5,3	−900
$BiCl_3$	Белые расплывающиеся кристаллы	233,5	441	4,75	−379
$BiBr_3$	Золотистые расплывающиеся кристаллы	219	462	5,72	−276
BiI_3	Зелено-черные кристаллы	408,6	~542 (экстрапол.)	5,64	−150

[a] BiF_3 называют иногда «неплавким» или имеющим различные температуры плавления в пределах 725–770 °C, но такие вещества, вероятно, загрязнены оксофторидом BiOF (с. 533).

Иногда этот факт интерпретируют как переход от ковалентного, молекулярного AsI_3 через промежуточный SbI_3 к ионному BiI_3, однако это явное преувеличение. Мышьяк, сурьма и висмут очень близки по электроотрицательности (с. 514), поэтому изменение структуры, скорее всего, отражает способ, которым октаэдрические пустоты в гексагональной плотнейшей упаковке атомов иода заполняются атомами постепенно возрастающего размера. Размер этих пустот примерно постоянен (см. среднее расстояние M–X), но только атом Bi достаточно велик, чтобы заполнить их симметрично.

Дискретные молекулы обнаруживаются в кристаллической структуре высших тригалогенидов Sb, и опять упаковка имеет 3 длинных и 3 коротких межатомных расстояния (табл. 13.7).

Структура BiF_3 совершенно другая: β-BiF_3 имеет «ионную» структуру YF_3 с трехшапочной тригонально-призматической координацией атома Bi девятью атомами F. $BiCl_3$ имеет преимущественно молекулярную структуру (подобно SbX_3), но сами молекулы значительно искажены, а в упаковке пять (а не 3) дополнительных атомов Cl на расстояниях 0,322–0,345 нм, которые завершают двухшапочную тригональную призму. В результате $BiCl_3$ имеет меньшие размеры элементарной ячейки, чем $SbCl_3$, несмотря на более длинную связь Bi–Cl (0,250 нм по ср. с 0,236 нм для Sb–Cl). Координационное число 8 можно объяснить тем, что девятое положение занято стереохимически активной неподеленной парой электронов на Bi^{III}. С этой точки зрения можно понять и наличие трех длинных и трех коротких расстояний M–X в октаэдрически координированных структурах: неподеленная пара ориентирована по направлению к центру наиболее отдаленного треугольника 3X. Однако это предложение трудно обосновать количественно, так как углы X–M–X практически постоянны и лежат в пределах 97 ± 2° (а не 109,5°, как для sp^3-гибридизации), что подразумевает небольшие изменения в гибридизации и неподеленную пару с преимущественным s^2-характером. Эффект менее заметен в SbI_3 и отсутствует в BiI_3 (см. выше), что аналогично уменьшению стерического влияния неподеленной пары в некоторых комплексах тяжелых галогенидов со Sn^{II} (с. 358) и Te^{IV} (т. 2, с. 108–109).

Многие тригалогениды As, Sb и Bi легко гидролизуются, но в отсутствие воды работа с ними не вызывает особых затруднений. AsF_3 и SbF_3 — важные реагенты для превращения хлоридов неметаллов во фториды. В частности, SbF_3 ценен для получения фторорганических соединений (реакция Свартса):

$$CCl_3CCl_3 + SbF_3 \longrightarrow CCl_2FCCl_2F$$

$$SiCl_4 + SbF_3 \longrightarrow SiCl_3F,\ SiCl_2F_2,\ SiClF_3$$

$$CF_3PCl_2 + SbF_3 \longrightarrow CF_3PF_2$$

$$R_3PS + SbF_3 \longrightarrow R_3PF_2$$

Иногда реагенты одновременно выступают как мягкие окислители:

$$3PhPCl_2 + 4SbF_3 \longrightarrow 3PhPF_4 + 2Sb + 2SbCl_3$$

$$3Me_2P(S)P(S)Me_2 + 6SbF_3 \longrightarrow 6Me_2PF_3 + 2Sb + 2Sb_2S_3$$

Хотя AsF_3 более слабый фторирующий агент, чем SbF_3, он более предпочтителен для получения высококипящих фторидов, так как может быть отогнан $AsCl_3$ (т. кип. 130 °C). SbF_3 более предпочтителен для получения низкокипящих фторидов, которые можно легко фракционировать от $SbCl_3$ (т. кип. 223 °C). Возможно также селективное фторирование, например:

$$[PCl_4]^+[PCl_6]^- + 2AsF_3 \longrightarrow [PCl_4]^+[PF_6]^- + 2AsCl_3$$

$AsCl_3$ и $SbCl_3$ используют как безводные растворители для различных реакций [20, 21]. Они легко доступны, имеют подходящие температурные интервалы жидкого состояния (с. 522), довольно удобны в обращении, имеют низкие вязкости η и умеренно высокие диэлектрические проницаемости ε, хорошо растворяют различные вещества (табл. 13.8).

Таблица 13.7. Структурные данные для тригалогенидов сурьмы

	SbF_3	$SbCl_3$	α-$SbBr_3$	β-$SbBr_3$	SbI_3
Sb–X в газовой фазе, нм	?	0,233	0,251	0,251	0,272
Три короткие связи Sb–X в кристаллах, нм	0,192	0,236	0,250	0,249	0,287
Три длинные связи Sb–X в кристаллах, нм	0,261	≥ 0,350	≥ 0,375	≥ 0,360	0,332
Соотношение (длинная/короткая)	1,36	≥ 1,48	≥ 1,50	≥ 1,44	1,16
Угол X–Sb–X в кристаллах, градусы	87	95	96	95	96

Таблица 13.8. Некоторые свойства жидких $AsCl_3$ и $SbCl_3$

	η, сантипуаз	ε	κ, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$
$AsCl_3$ при 20 °C	1,23	12,8	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$SbCl_3$ при 75 °C	2,58	33,2	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$

Низкая проводимость подразумевает пренебрежимо малую степень самоионизации, которая протекает согласно следующей схеме:

$$2MCl_3 \rightleftharpoons MCl_2^+ + MCl_4^-$$

Несмотря на это, они служат хорошими растворителями для реакций переноса хлорид-иона, а реакции сольвокислота–сольвооснование (т. 2, с. 174) можно изучать кондуктометрически, вольтамперометрически или с использованием цветных индикаторов. Как и следует ожидать из их строения, тригалогениды As и Sb — слабые доноры электронной пары (с. 191), но они проявляют заметные акцепторные свойства, особенно по отношению к галогенид-ионам (с. 527) и аминам.

AsX_3 и SbX_3 реагируют со спиртами (особенно в присутствии оснований) и с алкоксидами натрия с образованием сложных эфиров арсенитов и антимонитов $M(OR)_3$ (ср. с фосфором, с. 479):

$$AsCl_3 + 3PhOH \longrightarrow As(OPh)_3 + 3HCl$$

$$SbCl_3 + 3Bu^tOH + 3NH_3 \longrightarrow Sb(OBu^t)_3 + 3NH_4Cl$$

$$SbCl_3 + 3NaOSiEt_3 \longrightarrow Sb(OSiEt_3)_3 + 3NaCl$$

Галогенид-содержащие сложные эфиры $(RO)_2MX$ и $(RO)MX_2$ могут быть получены подобным образом:

$$AsCl_3 + 2NaOEt \longrightarrow (EtO)_2AsCl + 2NaCl$$

$$AsCl_3 + EtOH \xrightarrow{CO_2} (EtO)AsCl_2 + HCl$$

$$As(OPr)_3 + MeCOCl \longrightarrow (PrO)_2AsCl + MeCO_2Pr$$

Аминопроизводные синтезируют стандартными реакциями со вторичными аминами, амидами лития или трансаминированием:

$$AsCl_3 + 6Me_2NH \longrightarrow As(NMe_2)_3 + 3[Me_2NH_2]Cl$$

$$SbCl_3 + 3LiNMe_2 \longrightarrow Sb(NMe_2)_3 + 3LiCl$$

$$As(NMe_2)_3 + 3Bu_2NH \longrightarrow As(NBu_2)_3 + 3Me_2NH$$

Как и в случае фосфора (с. 495), химия производных этих и родственных им соединений обширна и разнообразна [15,16].

Пентагалогениды MX_5

До недавнего времени были известны только пентафториды и $SbCl_5$, но чрезвычайно труднодоступный $AsCl_5$ был наконец получен в 1976 г. путем ультрафиолетового облучения $AsCl_3$ в жидком Cl_2 при −105 °C [22]. Некоторые свойства пяти пентагалогенидов приведены в табл. 13.9.

Пентафториды получают прямой реакцией F_2 с простыми веществами (As, Bi) или оксидами (As_2O_3, Sb_2O_3). $AsCl_5$, как отмечено выше, очень неустойчив и разлагается на $AsCl_3$ и Cl_2 при температуре около −50 °C. $SbCl_5$ более устойчив и образуется при действии Cl_2 на $SbCl_3$. Ни пентабромиды, ни пентаиодиды пока неизвестны; возможно, M^V — сильные окислители для этих более тяжелых галогенов (ср. с TlI_3, с. 228). Относительная неустойчивость $AsCl_5$ по сравнению с PCl_5 и $SbCl_5$ — еще один пример нестабильности высшего валентного состояния элементов *p*-блока, следующих за первым рядом (3*d*) переходных элементов (с. 516). Это можно понять, учитывая неполное экранирование ядра, которое приводит к «сжатию» слева направо вдоль *d*-блока и, как следствие, понижению энергии 4*s*-орбитали в As и $AsCl_3$; в результате возбуждение одного из $4s^2$-электронов для образования $AsCl_5$ становится более сложным. Нет доказательств того, что прочность связи As–Cl в $AsCl_5$ чрезмерно мала. Тот факт, что $BiCl_5$ не существует, указывает на его меньшую устойчивость по сравнению с $SbCl_5$, причина, вероятно, в аналогичном «сжатии» вдоль *f*-блока в ряду лантанидов (т. 2, с. 551).

Данные колебательной спектроскопии показывают, что в газообразном AsF_5, твердом $AsCl_5$ и жидком $SbCl_5$ присутствуют тригонально-бипирамидальные молекулы, подобные PF_5 (D_{3h}); для AsF_5 это подтверждено низкотемпературным рентгено-

Таблица 13.9. Некоторые свойства известных пентагалогенидов

Свойство	AsF_5	SbF_5	BiF_5	$AsCl_5$	$SbCl_5$
Т. пл., °C	−79,8	8,3	154,4	~−50 (разлаг.)	4
Т. кип., °C	−52,8	141	230	–	140 (разлаг.)
Плотность (темпер., °C), $г \cdot см^{-3}$	2,33 (−53°)	3,11 (25°)	5,40 (25°)	–	2,35 (21°)

структурным анализом, который также выявил, что аксиальные расстояния As–F (0,1719 нм) немного длиннее, чем экваториальные расстояния As–F (0,1668 нм) [23]. Напротив, SbF_5 — крайне вязкая, сиропообразная жидкость (вязкость приближается к 850 сантипуаз при 20 °C): жидкость содержит полимерные цепи *цис*-связанных октаэдров $\{SbF_6\}$. Низкотемпературная спектроскопия ЯМР ^{19}F указывает на присутствие атомов F трех разных типов (a, b, c) [24]. Как видно из рис. 13.4,*а*, F_a — это мостиковые атомы, находящиеся в *цис*-положении друг к другу в любом октаэдре; атомы F_b также находятся в *цис*-положении друг к другу и дополнительно в *цис*-положении к одному F_a и в *транс*-положении к другому F_a, тогда как F_c находятся в *транс*-позициях друг к другу и в *цис*-позициях к обоим атомам F_a. В кристаллическом состоянии мостиковое *цис*-связывание сохраняется, но структура содержит тетрамерные молекулярные фрагменты (рис. 13.4,*б*), а не полимерные цепи [25]. Существует два различных мостиковых угла Sb–F–Sb: 141° и 170°; концевые расстояния Sb–F_t (среднее 0,182 ± 0,005 нм) значительно меньше, чем мостиковые расстояния Sb–F_μ (среднее 0,203 ± 0,005 нм). Ионную структуру Sb_8F_{30}, т.е. $Sb^V_3Sb^{III}_5F_{30}$ см. на с. 531. Другой структурный мотив у BiF_5; он кристаллизуется в виде длинных белых игл и имеет структуру α-UF_5, в которой бесконечные линейные цепи *транс*-связанных октаэдров $\{BiF_6\}$ уложены параллельно друг другу. Мостиковый угол Bi–F–Bi между соседними октаэдрами в цепи равен 180°.

Пентафториды — черезвычайно сильные фторирующие агенты и окислители, они также проявляют сильную склонность к образованию комплексов с донорами электронной пары. Это последнее свойство следовало ожидать, учитывая склонность SbF_5 к полимеризации, оно рассмотрено более полно на с. 531. (См. также «сверхкислоты» на с. 531.) Некоторые типичные реакции SbF_5 и $SbCl_5$ приведены ниже:

$$ClCH_2PCl_2 + SbF_5 \longrightarrow ClCH_2PF_4$$

$$Me_3As + SbCl_5 \longrightarrow Me_3AsCl_2 + SbCl_3$$

$$R_3P + SbCl_5 \longrightarrow [R_3PCl]^+[SbCl_6]^- \quad (R = Ph,\ Et_2N,\ Cl)$$

$$SbCl_5 \xrightarrow{5NaOR} Sb(OR)_5 \xrightarrow{NaX} Na[Sb(OR)_5X] \quad (X = OR, Cl)$$

Возможно, самое активное соединение в группе — это BiF_5. Он реагирует чрезвычайно бурно с водой с образованием O_3, OF_2 и объемного бурого осадка, который представляет собой, вероятно, гидратированный оксид-фторид висмута(V). При комнатной температуре BiF_5 интенсивно реагирует с иодом и серой; при температуре выше 50 °C он превращает керосин во фторуглероды; при 150 °C он фторирует UF_4 до UF_6; при 180 °C превращает Br_2 в BrF_3 и BrF_5, а Cl_2 в ClF.

Смешанные и низшие галогениды

В отличие от фосфора, который образует большое количество легковыделяемых смешанных галогенидов (как P^{III}, так и P^V), способность образовы-

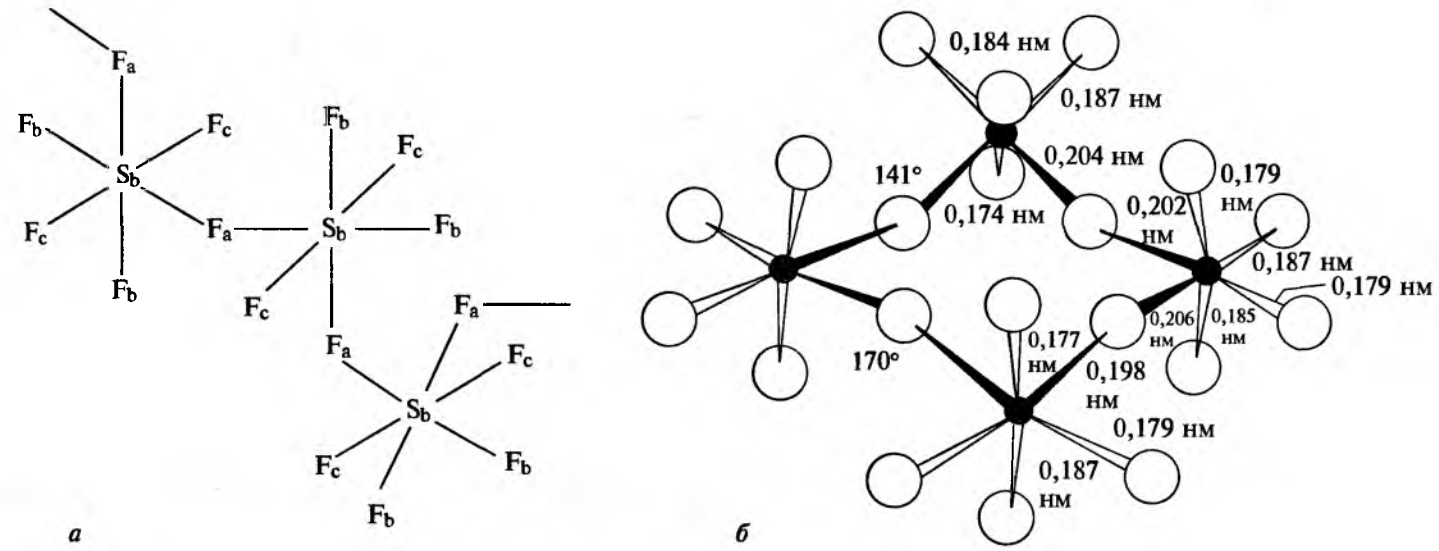


Рис. 13.4. *а* — Схематическое изображение *цис*-мостикового полимерного строения жидкого SbF_5, показано три вида атомов F [24]. *б* — Строение тетрамерной молекулярной частицы в кристаллическом $(SbF_5)_4$, показано *цис*-соединение четырех октаэдров $\{SbF_6\}$ [25]

вать такие соединения у мышьяка, сурьмы и висмута значительно ниже, до сих пор было описано лишь несколько смешанных галогенидов. AsF_3 и $AsCl_3$ представляют собой смесь индивидуальных веществ при температуре ниже 19 °C, но при комнатной температуре ЯМР ^{19}F указывает на частичный обмен галогенами. Однако константы равновесия для образования AsF_2Cl и $AsFCl_2$ достаточно малы. Подобным образом спектры комбинационного рассеяния указывают на присутствие $AsCl_2Br$ и $AsClBr_2$ в смесях исходных тригалогенидов, хотя быстрое обращение препятствует выделению смешанных галогенидов. Считается, что $SbBrI_2$ (т. пл. 88 °C) может быть получен элиминированием EtBr из $EtSbI_2Br_2$.

Смешанные пентагалогениды легче выделить; среди них известны по крайней мере три типа: ионные, тетрамерные и менее стабильные молекулярные тригонально-бипирамидальные мономеры. Так, хлорирование смеси AsF_3 и $AsCl_3$ хлором или фторирование $AsCl_3$ действием ClF_3 (т. 2, с. 177) дает $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$ (т. пл. 130 °C, разлаг.), чья кристаллическая структура недавно была заново определена методом рентгеноструктурного анализа [26]. Подобным образом $AsCl_3 + SbCl_5 + Cl_2 \rightarrow [AsCl_4]^+[SbCl_6]^-$. Все члены ряда мономерных молекул $AsCl_{5-n}F_n$ ($n = 1$–4) могут быть получены либо термолизом $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$, либо, в случае $AsCl_3F_2$ (D_{3h}), путем гетерогенной реакции $AsCl_2F_3$(г) с $CaCl_2$(тв). Соединения были идентифицированы как тригонально-бипирамидальные молекулы низкотемпературной матричной ИК-спектроскопией и спектроскопией КР [27]. Смешанный бромид-фторид $[AsBr_4]^+[AsF_6]^-$, полученный реакцией $AsBr_3$, Br_2 и AsF_5 при низкой температуре, также был изучен при помощи спектроскопии КР [28].

Фториды-хлориды сурьмы известны с начала XX в., но сложность системы, склонность к образованию смесей соединений и высокая активность до недавнего времени мешали изучению их структуры [29]. В настоящее время выяснено, что фторирование $SbCl_5$ определяется природой фторирующего агента. Например, с AsF_3 он дает $SbCl_4F$ (т. пл. 83 °C), который является *цис*-F-мостиковым тетрамером (рис. 13.4,*б*) с концевыми атомами F, замещенными на атомы Cl. Фторирование $SbCl_5$ действием HF также дает это соединение и дополнительно $SbCl_3F_2$ (т. пл. 68 °C) (*цис*-F-мостиковый тетрамер) и $SbCl_2F_3$ (т. пл. 62 °C), который на самом деле представляет собой $[SbCl_4]^+[Sb_2Cl_2F_9]^-$. Анион с мостиковым атомом фтора, т.е. $[ClF_4Sb–F–SbF_4Cl]^-$, с углом Sb–F–Sb 163°. Еще более полное фторирование возможно при взаимодействии $SbCl_5$ и SbF_5, которое приводит к $[SbCl_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$. Напротив, фторирование $(SbCl_4F)_4$ при помощи SbF_5 в жидком SO_2 дает $Sb_4Cl_{13}F_7$ (т. пл. ≈50 °C) — *цис*-F-мостиковый тетрамер $SbCl_3F_2$, в котором у двух атомов Sb атом Cl частично замещен на атом F, т.е. $(Sb_2Cl_{6,5}F_{3,5})_2$; мостиковые углы Sb–F–Sb в интервале 166–168°.

Внимание, которое было уделено смешанным хлорид-фторидам сурьмы(V), объясняется не только интересом к их структурам, но также их значением как промышленных фторирующих агентов (реакция Свартса). Добавление небольшого количества $SbCl_5$ к SbF_5 приводит к резкому снижению вязкости (из-за разрушения связей Sb–F–Sb) и существенному увеличению электропроводности (из-за образования фторидных комплексных ионов). Такие смешанные галогениды часто служат более эффективными фторирующими агентами, чем SbF_3, при условии, что выходы не снижаются за счет окисления; например, $SOCl_2$ дает SOF_2, $POCl_3$ дает $POFCl_2$; а гексахлорбутадиен частично фторируется и окисляется до $CF_3CCl{=}CClCF_3$, который можно окислить далее до CF_3CO_2H:

$$CCl_2{=}CClCCl{=}CCl_2 \xrightarrow{\text{“}SbF_3Cl_2\text{”}} CF_3CCl{=}CClCF_3$$

$$\xrightarrow[\text{KOH}]{KMnO_4} 2CF_3CO_2H$$

Использование SbF_5 для приготовления сверхкислот, таких как ($HSO_3F + SF_5 + SO_3$), описано в следующем разделе (с. 531).

Хорошо изучен только один низший галогенид мышьяка — As_2I_4, который образуется в виде красных кристаллов (т. пл. 137 °C) при взаимодействии стехиометрических количеств простых веществ в запаянной ампуле при 260 °C в присутствии октагидрофенантрена. Соединение легко гидролизуется, окисляется и диспропорционирует в теплом растворе сероуглерода (CS_2), но в инертной атмосфере устойчиво вплоть до 150 °C. При 400 °C протекает количественное диспропорционирование:

$$3As_2I_4 \longrightarrow 4AsI_3 + 2As$$

Sb_2I_4 гораздо менее устойчив, его существование было зафиксировано путем измерения эдс или давления пара для растворов сурьмы в SbI_3 при 230 °C, но это соединение не выделено в чистом виде.

Низшие галогениды висмута совершенно другие. Двухатомные частицы BiX (X = Cl, Br, I) существуют в насыщенных парах над нагретыми смесями $Bi–BiX_3$. Черный кристаллический низший хлорид состава $BiCl_{1,167}$ получается при нагревании сме-

сей Bi–$BiCl_3$ до 325 °C и охлаждении в течение 1–2 недель до 270 °C перед удалением остатка $BiCl_3$ сублимацией или экстракцией бензолом. Соединение — диамагнетик с поразительной структурой, которая включает катионные кластеры висмута и два разных хлоридных комплексных аниона [30]: $[(Bi_9^{5+})_2(BiCl_5^{2-})_4(Bi_2Cl_8^{2-})]$, т.е. $Bi_{24}Cl_{28}$ или Bi_6Cl_7. Кластер Bi_9^{5+} — трехшапочная тригональная призма (с. 549); анион $BiCl_5^{2-}$ представляет собой квадратную пирамиду из атомов Cl вокруг атома Bi, шестая октаэдрическая позиция, вероятно, занята свободной электронной парой; анион $Bi_2Cl_8^{2-}$ содержит две такие пирамиды, *транс*-сочлененные по ребру в основании. Соединение устойчиво в вакууме при температуре ниже 200 °C, но диспропорционирует при более высоких температурах. Оно также диспропорционирует в присутствии лигандов, более прочно координирующихся с $BiCl_3$, и легко гидролизуется до оксохлорида.

Висмут образует интересный ряд субиодидов: Bi_4I_4, $Bi_{14}I_4$ и $Bi_{18}I_4$, которые содержат набор бесконечных одномерных квазимолекулярных лент из атомов Bi $[Bi_mI_4]_\infty$ разной ширины ($m = 4$, 14, 18). В этих структурах два вида атомов Bi: «внутренние» атомы ($Bi_{внутр}$), окруженные только тремя другими атомами Bi на расстояниях 0,300–0,312 нм (ср. с 0,307 нм в металлическом висмуте), и «внешние» ($Bi_{внеш}$), соединенные с различным числом атомов Bi и I в зависимости от m [31]. Bi_4Br_4 имеет похожую структуру. Первое однозначное наблюдение Bi^+ в твердом веществе произошло в 1971 г., когда методом рентгеноструктурного анализа [32] было доказано, что структура комплексного галогенида $Bi_{10}Hf_3Cl_{18}$ состоит из ионов $(Bi^+)(Bi_9^{5+})(HfCl_6^{2-})_3$. Соединение было получено окислением висмута смесью $HfCl_4/BiCl_3$.

Галогенидные комплексы M^{III} *и* M^V

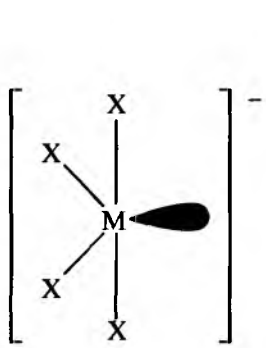
Тригалогениды As, Sb и Bi — сильные акцепторы галогенид-ионов; были выделены многочисленные комплексы с широким диапазоном составов. Они обычно получаются в результате прямого взаимодействия тригалогенида с подходящим донором галогенид-иона. Однако стехиометрический состав не всегда служит надежным ориентиром для определения структуры из-за возможности олигомеризации, которая зависит от природы элементов M и X, а часто и от природы противоиона [16, 33]. Так, соли тетраалкиламмония с MCl_4^-, MBr_4^- и MI_4^- могут содержать мономерный ион с симметрией C_{2v}, как показано на рис. 13.5,*а* (ср. с изоэлектронным SeF_4, т. 2, с. 122), тогда как в $NaSbF_4$ наблюдается димеризация посредством дополнительных взаимодействий F···Sb (рис. 13.5,*б*) (ср. с $Bi_2Cl_8^{2-}$ в предыдущем разделе). В $KSbF_4$ ассоциация протекает далее, и образуются тетрамерные циклические анионы (рис. 13.5,*в*). И в $NaSbF_4$, и в $KSbF_4$ атомы Sb 5-координированные, но в полимерных цепных анионах солей пиридиния и 2-метилпиридиния $pyHSbCl_4$, $(2\text{-}MeC_5H_4NH)BiBr_4$ и $(2\text{-}MeC_5H_4NH)BiI_4$ координационное число достигает 6. Структура $(SbCl_4)_n^{n-}$ схематично показана на рис. 13.5,*г*, а три различных расстояния Sb–Cl отражают отчасти влияние неподеленнй пары электронов на Sb^{III}. Следует отметить, что самые короткие связи находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу, тогда как промежуточные — в *транс*-положении; самые длинные связи находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу и в *транс*-положении по отношению к самым коротким связям. Соответствующие расстояния в аналогичных соединениях Bi^{III} следующие:

$(BiBr_4)_n^{n-}$: кратчайшие (две по 0,264 нм); промежуточные (0,283, 0,297 нм); длинные (0,308, 0,327 нм)

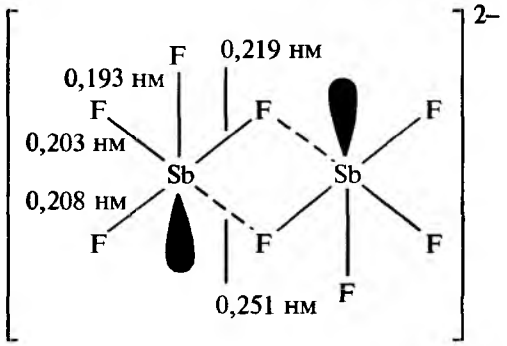
$(BiI_4)_n^{n-}$: кратчайшие (две по 0,289 нм); промежуточные (две по 0,310 нм); длинные (0,331, 0,345 нм).

В комплексах стехиометрического состава MX_5^{2-} могут существовать как дискретные 5-координационные анионы, как в K_2SbF_5 и $(NH_4)_2SbCl_5$ (рис. 13.6,*а*), так и 6-координационные полимерные анионы, как в соли пиперидиния $(C_5H_{10}NH_2)_2BiBr_5$ (рис. 13.6,*б*). В дискретном анионе $SbCl_5^{2-}$ расстояние Sb–$Cl_{верш}$ (0,236 нм) меньше расстояний Sb–$Cl_{осн}$ (два по 0,258 и два по 0,269 нм, а атом Sb находится немного ниже плоскости основания (на 0,022 нм). Такая же структура наблюдается в K_2SbCl_5.

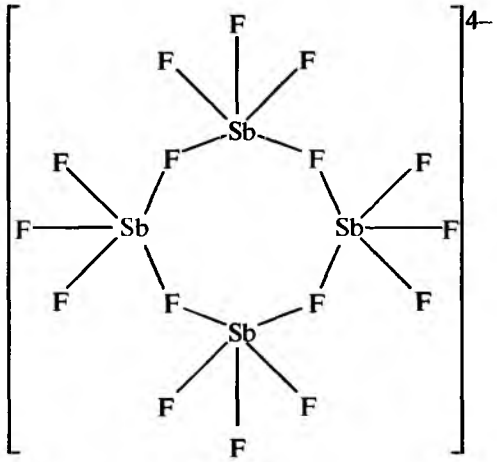
Кроме различных комплексных фторидных солей сурьмы(III) M^ISbF_4 и $M^I_2SbF_5$, упомянутых выше, щелочные металлы образуют комплексы состава $M^ISb_2F_7$, $M^ISb_3F_{10}$ и $M^ISb_4F_{13}$, т.е. $[SbF_4^- \cdot (SbF_3)_n]$ ($n = 1$, 2, 3), однако моноядерные комплексы $M^I_3SbF_6$ не обнаружены. Структура $M^ISb_2F_7$ определяется прочностью мостика Sb–F···Sb между двумя субъединицами, а это, в свою очередь, зависит от катиона. Так, в KSb_2F_7 присутствуют искаженные тригонально-бипирамидальные ионы SbF_4^- (рис. 13.7,*а*) и дискретные пирамидальные молекулы SbF_3 (расстояние Sb–F 0,194 нм) с двумя (а не тремя) контактами между молекулами и соседними ионами SbF_4^-; расстояния равны 0,241 и 0,257 нм (ср. с самим SbF_3, с. 523). Напротив,



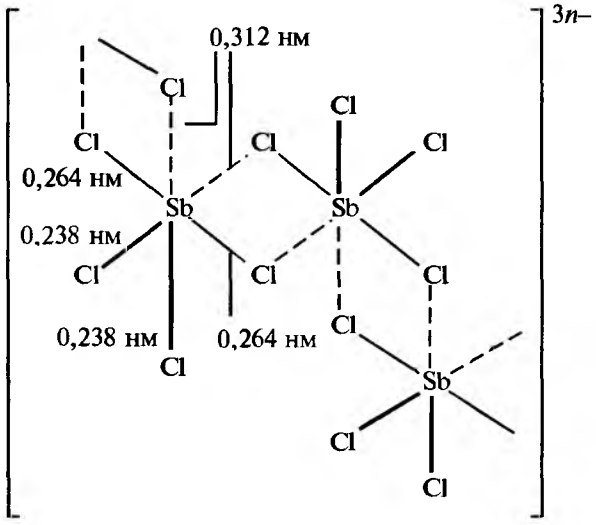
а (C_{2v}) MX_4^-



б $Sb_2F_8^{2-}$ в $NaSbF_4$

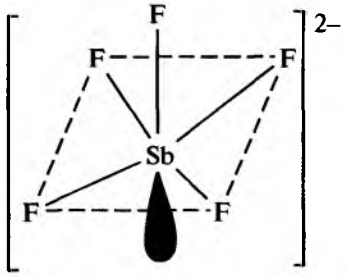


в $Sb_4F_{16}^{4-}$ в $KSbF_4$
(Sb–F 0,200–0,230 нм)

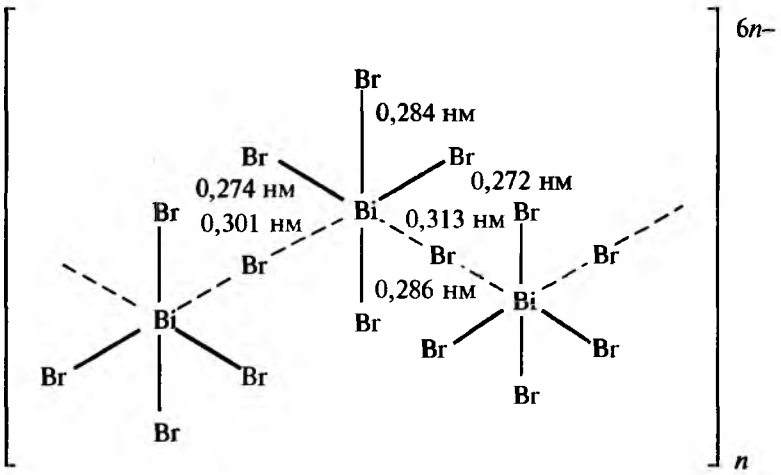


г 6-координационный полимерный анион в $pyHSbCl_4$, показаны два коротких, два средних и два длинных расстояния Sb–Cl.

Рис. 13.5. Строение некоторых комплексных галогенидных анионов стехиометрического состава MX_4^-



а SbF_5^{2-} в K_2SbF_5
(соли Rb, Cs, Ti и NH_4 изоструктурны)



б 6-координационный полимерный анион в $(C_5H_{12}N)_2BiBr_5$, показаны два коротких, два средних и два длинных расстояния Bi–Br

Рис. 13.6. Строение некоторых комплексных галогенидных анионов стехиометрического состава MX_5^{2-}

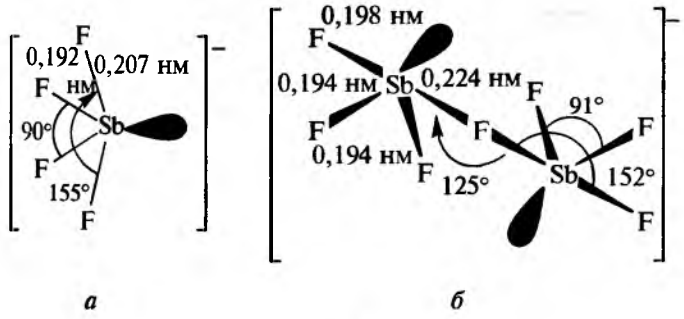


Рис. 13.7. Строение ионов SbF_4^- и $Sb_2F_7^-$ в $KSbF_4(SbF_3)$ и $CsSb_2F_7$ соответственно

$CsSb_2F_7$ содержит четко определенные анионы $Sb_2F_7^-$ (рис. 13.7,*б*), образованные из двух искаженных тригонально-бипирамидальных групп $\{SbF_4\}$ с общим аксиальным атомом F и длинными мостиковыми связями.

Такое же структурное разнообразие характерно и для комплексов элементов этой группы с более тяжелыми галогенидами. Группировки $[MX_6]^{3-}$ присутствуют в нескольких соединениях, они часто имеют структуру правильного октаэдра, как и изоэлектронные ионы $[Te^{IV}X_6]^{2-}$ (т. 2, с. 125), несмотря на формальную 14-электронную конфигурацию центрального атома. Например, черное как смоль соединение $(NH_4)_2SbBr_6$ на самом деле описывается формулой $[(NH_4^+)_4(Sb^{III}Br_6)^{3-}(Sb^{V}Br_6)^-]$, причем октаэдрические ионы Sb^{III} и Sb^{V} чередуются. Неискаженная форма октаэдра $SbBr_6^{3-}$ предполагает, что неподеленная пара преимущественно находится на $5s^2$-подуровне, однако в некоторм смысле она все-таки стереохимически активна, так как расстояние Sb–Br в $[Sb^{III}Br_6]^{3-}$ (0,2795 нм) существенно больше, чем в $[Sb^{V}Br_6]^-$ (0,2564 нм). Такие же пространственные изменения наблюдаются в $(pyH)_6Sb_4Br_{24}$, который представляет собой $[(pyH^+)_6(Sb^{III}Br_6)^{3-}(Sb^{V}Br_6^-)_3]$. В $(Me_2NH_2)_3BiBr_6$ октаэдр $(Bi^{III}Br_6)^{3-}$ лишь слегка искажен. Координационное число 6 наблюдается также в соединениях $Cs_3Bi_2I_9$ и $[(pyH^+)_5(Sb_2Br_9)^{3-}(Br^-)_2]$, в которых ионы $M_2X_9^{3-}$ состоят из двух октаэдров с общей гранью, как и ион $Tl_2Cl_9^{3-}$ (с. 229) (рис. 13.8). В то же время β-$Cs_3Sb_2Cl_9$ и $Cs_3Bi_2Cl_9$ можно описать как плотнейшие упаковки из ионов Cs^+ и Cl^- с Sb^{III} (или Bi^{III}) в октаэдрических пустотах. В $Cs_3As_2Cl_9$ группы $\{AsCl_6\}$ сильно искажены, так что фактически дискретные молекулы $AsCl_3$ (расстояние As–Cl 0,225 нм) расположены между ионами Cs^+ и Cl^- (расстояние As–Cl^- 0,275 нм).

Неправильная координация Sb с **КЧ** 6 и 7 наблюдается в комплексах $SbCl_3$ с краун-тиоэфирами [34], а с **КЧ** 8 — в комплексе с η^5-эфирным лигандов 15-краун-5 [35]. Краун-эфиры также ис-

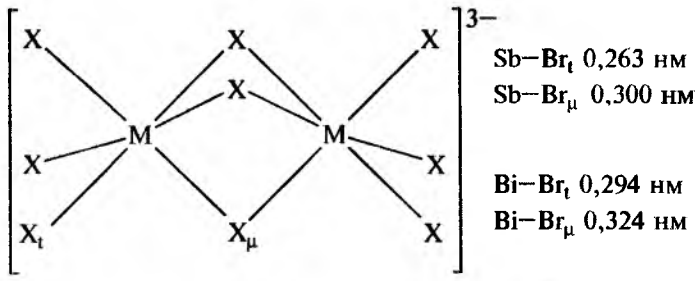


Рис. 13.8. Строение ионов $M_2X_9^{3-}$

пользовались для стабилизации первых комплексных (9-координационных) трехзарядных катионов Sb^{III} и Bi^{III}, а именно $[Sb(12\text{-краун-}4)_2(MeCN)]^{3+} \cdot [SbCl_6]_3^-$ и $[Bi(12\text{-краун-}4)_2(MeCN)]^{3+}[SbCl_6]_3^-$ [36]. Следует также отметить сложное 9- и 10-координационное окружение Bi^{III} в новых ареновых комплексах $BiCl_3$ с 1,3,5-$Me_3C_6H_3$ (т.е. с мезитиленом) и C_6Me_6 составов 1 : 1 и 1 : 2 соответственно. Это соединения $[(\eta^6\text{-mes})_2Bi_2Cl_6]$, в котором каждый атом Bi координирован 6C + 3Cl + (2Cl), и $[(\mu{:}\eta^6,\eta^6\text{-Ar})_2Bi_4Cl_{12}]$, в котором каждый атом Bi координирован 6C + 2Cl + 2Cl + (2Cl), а каждый лиганд C_6Me_6 соединяет мостиком два атома Bi [37]. Плоское 6-членное кольцо $[Bi_3Cl_3]$ присутствует в $[\{Fe(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2\}_2BiCl]_3$ [38].

Потрясающее разнообразие дискретных (или иногда полимерных) многоядерных галогенидных комплексов As^{III}, Sb^{III} и Bi^{III} было относительно недавно описано. Детальное обсуждение здесь невозможно; отметим, что структурные мотивы включают сочлененные гранями или ребрами искаженные октаэдрические группы $\{MX_6\}$, образующие кубаноподобные и другие родственные кластеры или их фрагменты. Примерами (см. также предыдущий раздел) являются следующие соединения:

$[As_3Br_{12}]^{3-}$ [39], $[As_6Br_8]^{2-}$ [40], $[As_6I_8]^{2-}$ [41], $[As_8I_{28}]^{4-}$ [39], $[Sb_2Cl_8]^{2-}$ [42], $[Sb_2I_8]^{2-}$ [43], $[Sb_3I_{10}]^-$ [44], $[Sb_3I_{11}]^{2-}$ [45], $[Sb_5I_{18}]^{3-}$ [45, 46], $[Sb_6I_{22}]^{4-}$ [45], $[Sb_8I_{28}]^{4-}$ [46], $[Bi_2I_8L_2]^{2-}$ [47], $[Bi_4I_{14}L_2]^{2-}$ [48], $[Bi_5I_{19}]^{4-}$ [48] и $[Bi_6I_{22}]^{4-}$ [48]

Детали координационной геометрии вокруг As, Sb, и Bi в этих кластерах существенно варьируются и, безусловно, имеют большое значение при описании природы связей в этих соединениях.

Всеобъемлющей количественной теории, объясняющей стереохимическую активность неподеленной пары электронов в комплексных галогенидах трехвалентных As, Sb и Bi, не существует, однако некоторые закономерности выявить можно. Влияние неподеленной пары на стереохимию уменьшается а) с увеличением координационного числа

центрального атома с 4 через 5 до 6, б) с увеличением атомной массы центрального атома (As > Sb > Bi), в) с увеличением атомной массы галогена (F > Cl > Br > I). Относительные энергии различных валентных орбиталей также могут быть важным фактором: орбиталь F(σ) фтора лежит ниже валентных *s*- и *p*-орбиталей Sb (например), тогда как энергии σ-орбиталей Cl, Br, и I лежат между этими двумя уровнями, по крайней мере в свободных атомах. Отсюда следует, что неподеленная пара, вероятно, находится на (стереохимически активной) гибридной sp^x-орбитали металла во фторидных комплексах сурьмы, но для более тяжелых галогенов она находится на стереохимически неактивной a_1-орбитали металла [49].

Галогенидные комплексы As^V, Sb^V и Bi^V также хорошо известны; чрезвычайно сильные акцепторные свойства SbF_5, в частности, уже отмечались (с. 525). Такие комплексы обычно получаются при прямом взаимодействии пентагалогенида с подходящим лигандом. Так, в $KAsF_6$ и $NOAsF_6$ присутствуют октаэдрические группы AsF_6^-; соли SbF_6^- и $SbCl_6^-$ (как и $[Sb(OH)_6]^-$) также хорошо известны. Однако часто существует сильное остаточное взаимодействие между «катионом» и «комплексным анионом», и структуру лучше представлять в виде протяженной трехмерной сетки. Например, аддукт $SbCl_5 \cdot ICl_3$ (т.е. $ISbCl_8$) состоит из искаженных октаэдров $\{SbCl_6\}$ и угловых групп $\{ICl_2\}$, но, как показано на рис. 13.9, существует дополнительное взаимодействие между группами, которое соединяет их в цепи, и структура занимает промежуточное положение между $[ICl_2]^+[SbCl_6]^-$ и $[SbCl_4]^+[ICl_4]^-$. Различные кислородные доноры также образуют комплексы, например $[SbCl_5(OPCl_3)]$ и $[SbF_5(OSO)]$, как показано на рис. 13.10. Для образования фторидных комплексов предпочтительны большие неполяризующие катионы; в результате связывания через фторидные мостики возникают многоядерные комплексные анионы. Например, облучение смеси SbF_5, F_2 и O_2 приводит к образованию белых кристаллов вещества $O_2Sb_2F_{11}$, формула которого может быть записана в виде $O_2^+[Sb_2F_{11}]^-$ [50]; этот комплекс при нагревании до 110 °C при пониженном давлении теряет SbF_5 и дает $O_2^+SbF_6^-$. Двухъядерный анион, вероятно, содержит в своем составе линейный мостик Sb–F–Sb, как в $[BrF_4]^+[Sb_2F_{11}]^-$ (т. 2, с. 186), но в $[XeF]^+[Sb_2F_{11}]^-$ и $[XeF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$

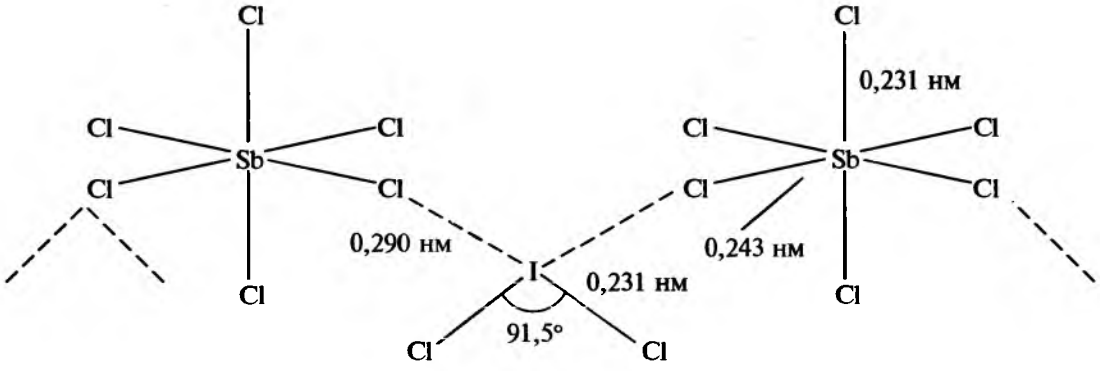


Рис. 13.9. Схематическое изображение структуры $ISbCl_8$ (см. текст)

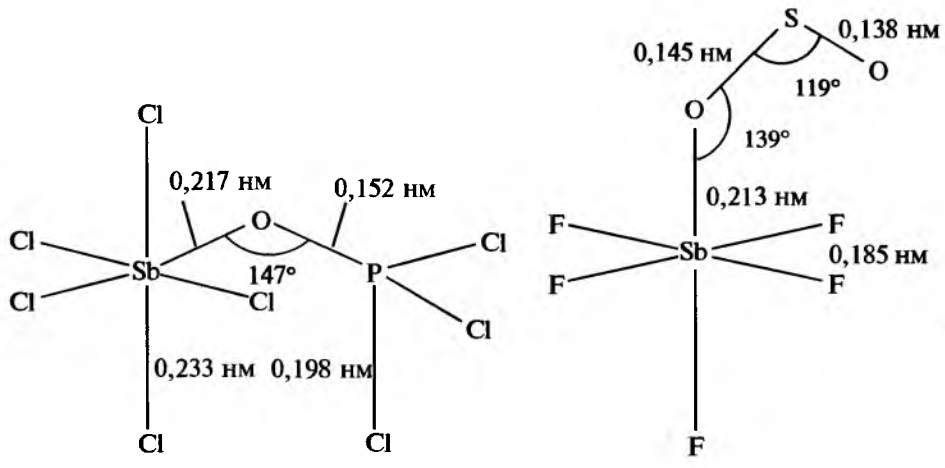


Рис. 13.10. Схематическое изображение псевдооктаэдрического строения $[SbCl_5(OPCl_3)]$ и $[SbF_5(OSO)]$

(т. 2, с. 242) мостиковый угол уменьшается до 150° и 155° соответственно. Еще более расширенная координация наблюдается в 1 : 3-аддукте $PF_5 \cdot 3SbF_5$, формула которого, по данным колебательной спектроскопии, может быть написана в виде $[PF_4]^+[Sb_3F_{16}]^-$ [51]. Такой же анион присутствует в алом парамагнитном комплексе $[Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$, для которого методом рентгеноструктурного анализа установлена *транс*-мостиковая октаэдрическая структура $[F_5SbFSb(F_4)FSbF_5]^-$] с мостиковым углом $SbF_\mu Sb$ 148°; расстояния Sb–F_t (0,181–0,184 нм) значительно меньше, чем асимметричные расстояния Sb–F_μ (0,197 и 0,210 нм) [52]. Это соединение (т. пл. 69 °С) было получено добавлением небольшого количества BrF_5 к смеси Br_2 и SbF_5. Структуру соединения $AsF_3 \cdot SbF_5$ можно представить либо в виде молекулярного аддукта $F_2AsF \rightarrow SbF_5$, либо в виде ионного комплекса $[AsF_2]^+[SbF_6]^-$; в обоих вариантах чередующиеся субъединицы As и Sb связаны мостиками фтора в бесконечную сеть [53].

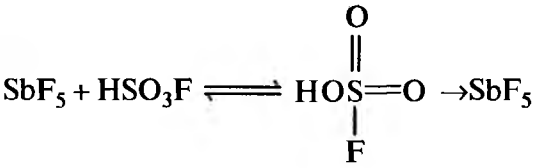
1 : 1-Аддукт $SbF_3 \cdot SbF_5$ имеет псевдоионную структуру $[Sb_2^{III}F_4]^{2+}[Sb^VF_6^-]_2$, однако в катионе $[F_2Sb–F\cdots SbF]^{2+}$ пять Sb–F расстояний различаются (0,185, 0,187, 0,199, 0,201 и 0,215 нм); его можно рассматривать как катион SbF^{2+}, координированный группой SbF_3, или как двухъядерный катион с фторидным мотиком $[F_2Sb–F–SbF]^{2+}$, или даже как часть бесконечного трехмерного полимера $[(SbF_4)_4]_n$, если учитывать более длинные контакты Sb^{III}–F [54]. Были получены и некоторые другие «аддукты», приводящие к бинарным фторидам Sb_3F_{11}, Sb_4F_{14}, Sb_7F_{29}, Sb_8F_{30} и $Sb_{11}F_{43}$. Фторид Sb_8F_{30} (т.е. $5SbF_3 \cdot 3SbF_5$) необычен тем, что имеет разные структуры в зависимости от метода его получения. Восстановление $SbF_3 \cdot SbF_5$ или самого SbF_5 стехиометрическим количеством PF_3 в растворах AsF_3 приводит к образованию кристаллов α-Sb_8F_{30}, состоящих из трехмерного полимерного катиона $[Sb_5F_{12}^{3+}]_\infty$ и анионов $[SbF_6]^-$. Полимерный катион можно представить в виде совокупности сильно взаимодействующих субъединиц $\{Sb_2F_5\}^+$, $\{SbF_3\}$ и $\{Sb_2F_3\}^{3+}$; существует также значительное катион-анионное взаимодействие [55]. В то же время менее очевидный препаративный путь окислительного бромирования MeSCN действием Br_2 и SbF_5 в жидком SO_2 приводит к кристаллам β-Sb_8F_{30}, структуру которых, согласно данным рентгеноструктурного анализа, лучше описывать формулой $[Sb_2F_5]^+[Sb_3F_7]^{2+}[SbF_6]_3^-$ [56]. Соединение $Sb_{11}F_{43}$ (т.е. $6SbF_3 \cdot 5SbF_5$) было получено в виде белого тугоплавкого твердого вещества прямым фторированием сурьмы; оно содержит полимерный цепочечный катион $[Sb_6F_{13}^{5+}]_\infty$ и анионы $[SbF_6]^-$ [57].

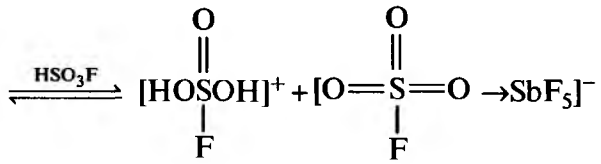
На высокой способности SbF_5 к принятию электронной пары (кислотность по Льюису) основано получение особенно сильных доноров протонов (кислот Брёнстеда, с. 53). Так, кислотность безводного HF существенно повышается в присутствии SbF_5:

$$2HF + SbF_5 \rightleftharpoons [H_2F]^+[SbF_6]^-$$

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллические соединения, выделенные из таких растворов в интервале температур от –20° до –30 °С являются солями фторония $[H_3F_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$ и $[H_2F]^+[Sb_2F_{11}]^-$ [58].

Еще более сильная кислота («магическая кислота») получается при взаимодействии SbF_5 с атомом кислорода во фторсульфоновой кислоте HSO_3F (т.е. HF/SO_3):





Такие кислоты и основанные на олеумах кислоты $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ относятся к чрезвычайно сильным донорам протонов, их кислотность в 10^{12} раз превышает кислотность H_2SO_4; им дали общее название «сверхкислоты» [59–63]. Они интенсивно изучались, особенно из-за их способности протонировать практически все органические соединения. Они играли важнейшую роль при получении и изучении стабильных долгоживущих карбокатионов:

$$RH + HSO_3F/SbF_5 \longrightarrow R^+ + [FSO_3 \cdot SbF_5]^- + H_2$$

Творческое использование этих и подобных реакций Дж. Ола и его группой [60–62, 64, 65] имело огромное влияние на понимание органических каталитических процессов и их применение в промышленности, что и было признано присуждением ему в 1994 г. Нобелевской премии по химии [66].

Оксогалогениды

Стабильные молекулярные нитрозилгалогениды NOX (с. 413) и фосфорилгалогениды POX_3 (с. 469) имеют мало аналогов в химии As, Sb и

Bi. Сообщалось, что AsOF образуется в результате реакции As_4O_6 с AsF_3 в запаянной трубке при температуре 320 °C, однако вещество не было подробно изучено. $AsOF_3$ известен только в виде полимера. Как и в случае $AsCl_5$, который не удавалось синтезировать в течение более 140 лет после первой попытки Либиха получить его в 1834 г., так и $AsOCl_3$ сумели получить лишь в 1976 г. озонированием $AsCl_3$ в $CFCl_3/CH_2Cl_2$ при −78 °C; это белое мономерное кристаллическое вещество, одно из немногих, о которых можно сказать, что они содержат «настоящую» двойную связь As=O [67]. $AsOCl_3$ термически более устойчив, чем $AsCl_5$ (с. 524), но он медленно разлагается при −25 °C с образованием $As_2O_3Cl_4$:

$$3AsOCl_3 \xrightarrow[\text{быстро}]{0\,^\circ C} AsCl_3 + Cl_2 + As_2O_3Cl_4$$

Соединение $As_2O_3Cl_4$ полимерное, и оно, следовательно, не изоструктурно $Cl_2P(O)OP(O)Cl_2$.

SbOF и SbOCl могут быть получены в виде полимерных твердых веществ контролируемым гидролизом SbX_3. Некоторые другие оксохлориды можно получить путем варьирования условий, например:

$$SbCl_3 \xrightarrow[\text{колич. } H_2O]{\text{огранич.}} SbOCl \xrightarrow[\text{колич. } H_2O]{\text{дополнит.}} Sb_4O_5Cl_2 \xrightarrow{460\,^\circ C,\ Ar} Sb_8O_{11}Cl_2$$

Был изобретен альтернативный сухой метод получения, который позволяет вырастить большие бесцветные монокристаллы, пригодные для исследования сегнетоэлектрических свойств (с. 59–63) [68]:

$$5Sb_2O_3 + 2SbCl_3 \xrightarrow[\text{вакуум}]{75\,^\circ C} 3Sb_4O_5Cl_2 \text{ (т. пл. 590 °C)}$$

Сообщалось также о получении соединений $Sb_4O_3(OH)_3Cl_2$ и Sb_8OCl_{22}. Сам SbOCl представляет собой полимерные слои состава $[Sb_6O_6Cl_4]^{2+}$ (образованные связыванием атомов Sb через мостики O и Cl), чередующиеся со слоями хлорид-ионов. В дополнение к полимерным соединениям были получены и конечные гетероциклические комплексы. Например, частичный гидролиз полимерного $[pyH]_3[Sb_2^{III}Cl_9]$ в этаноле приводит к образованию $[pyH^+]_2[Sb_2^{III}OCl_6]^{2-}$, анион которого содержит две псевдооктаэдрические субъединицы $\{:SbOCl_4\}$ с общей гранью $\{\mu_3\text{-}OCl_2\}$, причем неподеленные пары находятся в *транс*-положении по отношению к мостиковому атому кислорода (рис. 13.11) [69]. Другой новый полиядерный оксогалогенидный анион сурьмы был обнаружен в темно-синем ферроценовом комплексе $\{[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)]_2[Sb_4Cl_{12}O]\}_2 \cdot 2C_6H_6$, который был получен фотолизом бензольных растворов ферроцена (т. 2, с. 435) и $SbCl_3$ в присутствии кислорода [70]: анион (рис. 13.12) содержит две квадратно-пирамидальные субъединицы $\{Sb^{III}Cl_5\}$ с общим ребром и соединенные через уникальный четверной мостик из атома Cl с двумя псевдо-тригонально-бипирамидальными субъединицами $\{Sb^{III}Cl_3O\}$; эти субъединицы объединены через общий мостиковый атом O и уникальный атом хлора. Структура подразумевает наличие неподеленных пар электронов, лежащих ниже плоскости основания пирамид у первых двух атомов Sb и в экваториальной плоскости (с O_μ и Cl_t) у двух других атомов Sb.

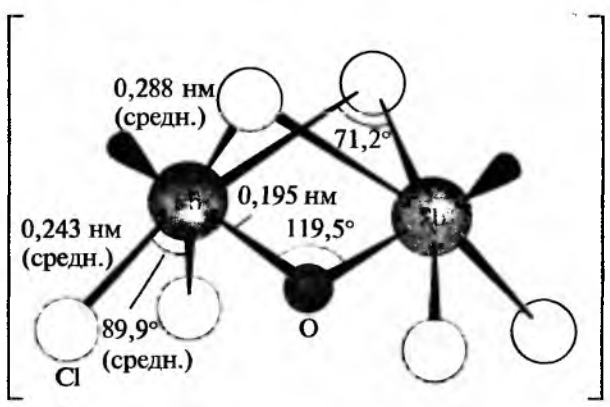


Рис. 13.11. Строение двухъядерного аниона $[Sb_2^{III}OCl_6]^{2-}$; показаны мостиковые атомы кислорода и хлора и псевдооктаэдрическая координация атомов Sb. Атом кислорода служит общей апикальной вершиной сочлененных гранями квадратных пирамид, а неподеленные пары электронов находятся в *транс*-положении по отношению к нему под основаниями $\{SbCl_4\}$. Мостиковые расстояния $Sb–Cl_\mu$ значительно больше, чем концевые расстояния $Sb–Cl_t$

Другие конечные комплексные анионы встречаются в оксофторидах. Например, гидратированные

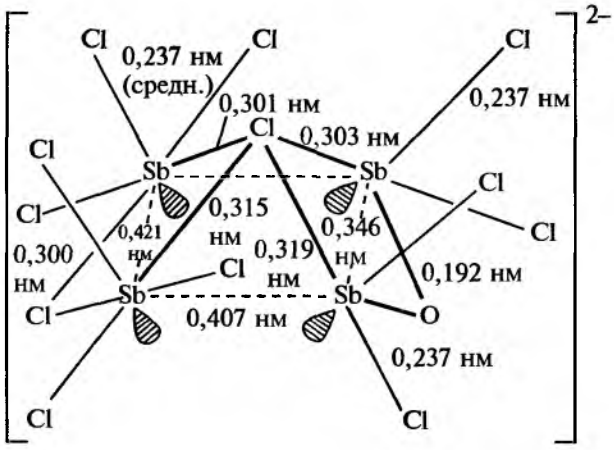


Рис. 13.12. Схематическое изображение строения комплексного аниона $[Sb_4Cl_{12}O]^{2-}$; показаны две различные координационные геометрии атомов Sb и атома Cl в качестве уникального четверного мостика

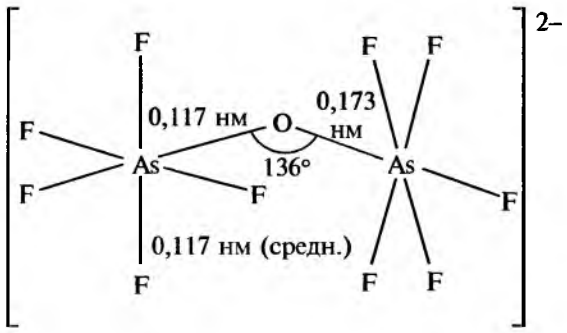


Рис. 13.13. Схематическое изображение строения аниона в $M_2[As_2F_{10}O] \cdot 2H_2O$

соли $K_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ и $Rb_2[As_2F_{10}O] \cdot H_2O$ содержат двухъядерный анион с кислородным мостиком $[F_5AsOAsF_5]^{2-}$ (рис. 13.13) [71], а безводная соль $Rb_2[Sb_2F_{10}O]$ содержит такой же анион с углом Sb–O–Sb 133° и длинами связей Sb–F 0,188 нм и Sb–O 0,191 нм [72]. Соединение с эмпирической формулой $CsSbF_4O$ на самом деле является тримером с 6-членным гетероциклическим анионом в конформации «ванна», т.е. $Cs_3[Sb_3F_{12}O_3]$ [73]; тогда как в соответствующем мышьяксодержащем соединении [74] присутствует димерный анион $[As_2F_8O_2]^{2-}$ (рис. 13.14). В обоих случаях элемент 15-й группы октаэдрически координирован четырьмя атомами F и двумя атомами O в *цис*-конфигурации.

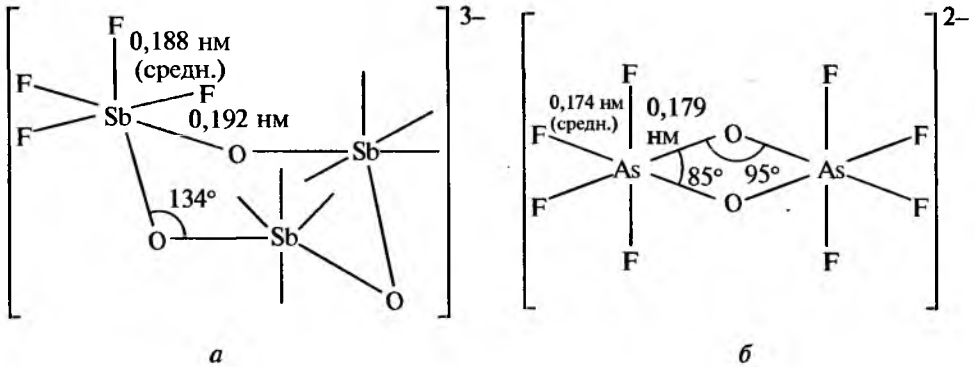
Оксогалогениды висмута BiOX легко получаются в виде нерастворимых осадков при частичном гидролизе тригалогенидов (например, при разбавлении растворов в концентрированной водной HX). BiOF и BiOI также могут быть получены путем нагревания соответствующего BiX_3 на воздухе. BiOI, который сам разлагается при температуре выше 300 °C, кирпично-красного цвета; другие три BiOX — белые. У всех этих соединений сложные слоистые структуры [33]. При нагревании BiOCl или BiOBr до температур выше 600 °C образуются оксогалогениды состава $Bi_{24}O_{31}X_{10}$, т. е происходит замена пяти атомов O десятью атомами X в $Bi_{24}O_{36}$ (Bi_2O_3).

13.3.4. Оксиды и оксосоединения

Амфотерная природа As_2O_3 и закономерности в изменении свойств в ряду некоторых оксидов и оксокислот As, Sb и Bi уже упоминалась кратко на с. 516–517. Из-за увеличения основности в ряду As < Sb < Bi и увеличения кислотности в последовательности $M^{III} < M^V$, а также из-за сложности отделения некоторых оксидов от их «гидратированных» форм нет смысла рассматривать отдельно оксиды, гидратированные оксиды, гидроксиды, кислоты, соли оксокислот, соли поликислот и смешанные оксиды. Поэтому все эти типы соединений будут рассмотрены в данном разделе: сначала обсуждаются M^{III}-соединения, затем промежуточные M^{III}/M^V-системы и, наконец, M^V-оксосоединения.

Оксосоединения M^{III}

As_2O_3 (триоксид димышьяка) — самое важное соединение мышьяка (см. дополнение 13.1). Его получают а) сжиганием мышьяка на воздухе, б) гидролизом $AsCl_3$, в) в промышленности путем обжига сульфидных руд, таких как арсенопирит FeAsS. Sb_2O_3 и Bi_2O_3 получают подобным образом. Все три оксида существуют в нескольких модификациях, как показано на схемах на с. 534 [16]. В парах As_2O_3 существует в виде молекул As_4O_6, изоструктурных P_4O_6 (с. 470); эта же структурная единица присутствует в кристаллической кубической форме. При температуре выше 800 °C газообразный As_4O_6 частично диссоциирует с образованием равновесной смеси, содержащей молекулы As_4O_6 и As_2O_3. Ме-

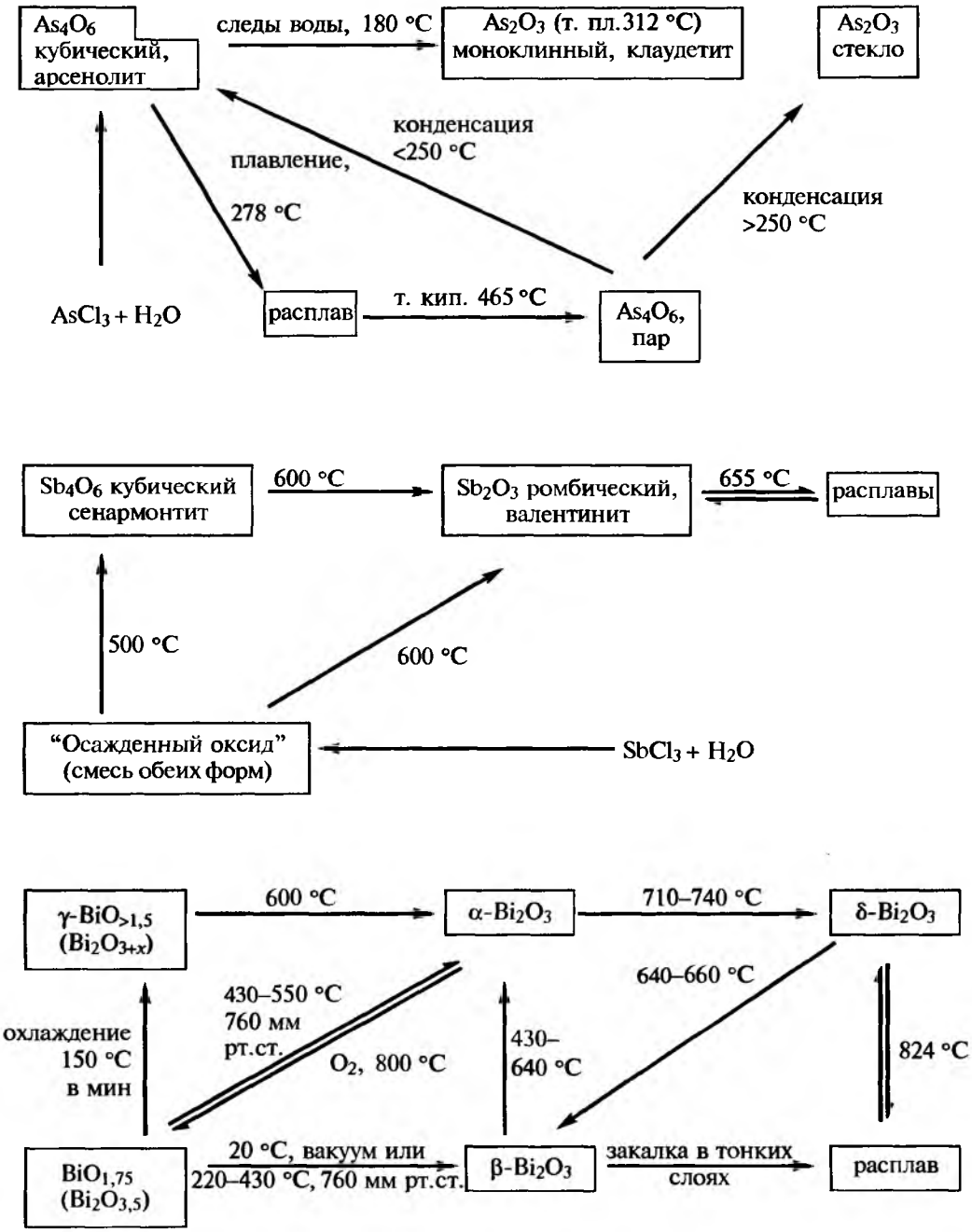


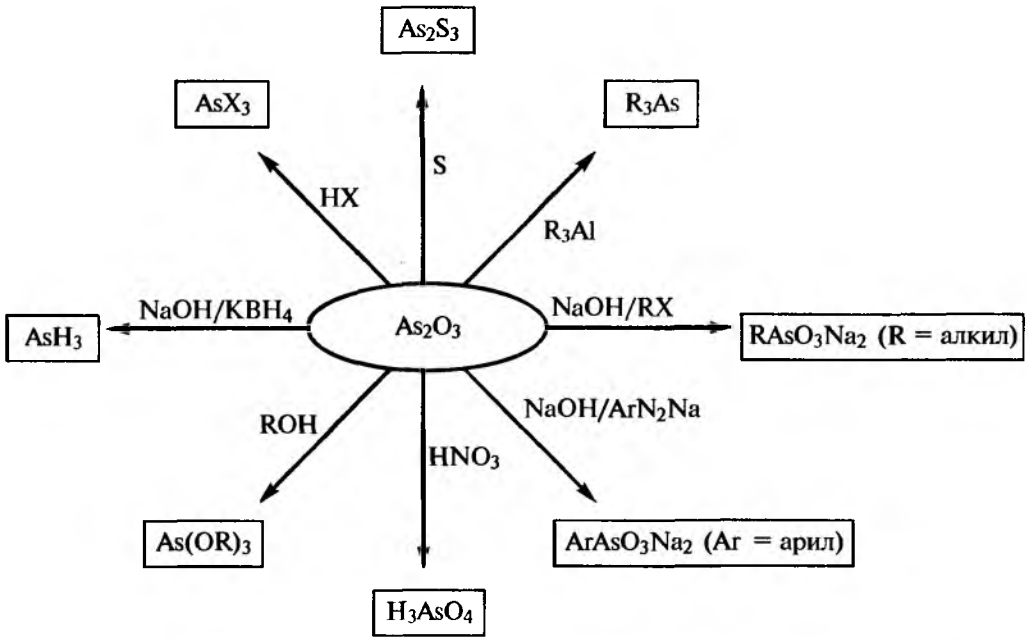
а *б*

Рис. 13.14. Схематическое изображение строения тримерного аниона $[Sb_3F_{12}O_3]^{3-}$ (*а*) и димерного аниона $[As_2F_8O_2]^{2-}$ (*б*)

нее летучая моноклинная форма As_2O_3 имеет слоистую структуру; слои формируются из пирамидальных групп $\{AsO_3\}$, сочлененных через общие атомы кислорода. Этот переход от молекул As_4O_6 к полимерному As_2O_3 сопровождается увеличением плотности на 8,7% (от 3,89 до 4,23 г · см$^{-3}$). Аналогичное превращение кубического молекулярного Sb_4O_6 в полимерный Sb_2O_3 приводит к увеличению плотности на 11,3% (от 5,20 до 5,79 г · см$^{-3}$).

Структура Bi_2O_3 более сложная. При комнатной температуре устойчив моноклинный α-Bi_2O_3, который имеет полимерную слоистую структуру с искаженным 5-координационным окружением атома Bi в псевдооктаэдрических структурных единицах $\{:BiO_5\}$. Выше 717 °C он переходит в кубическую δ-форму с искаженной структурой флюорита (CaF_2, с. 120) и беспорядочным распределением кислородных вакансий, т.е. $[Bi_2O_3\square]$. β-Форма и несколько форм с избыточным содержанием кислорода (в которых некоторые свободные позиции заполнены ионами O^{2-} с одновременным окислением части Bi^{III} до Bi^{V}) родственны структуре δ-Bi_2O_3. Существуют также многочисленные двойные оксиды $pMO_n \cdot qBi_2O_3$, например $Bi_{12}GeO_{20}$ (т.е. $GeO_2 \cdot 6Bi_2O_3$) и другие смешанные оксиды с Ca, Sr, Ba, Cd или Pb; последние содержат слои



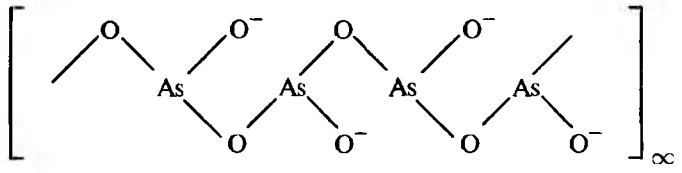


$(BiO)_n$, как в оксогалогенидах, разделенные слоями катионов M^{II}. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ — сверхпроводник с $T_c = 85$ K (см. т. 2, с. 506).

Оксиды M_2O_3 — удобные исходные реагенты для синтеза множества других соединений As, Sb и Bi. Некоторые реакции As_2O_3 показаны на схеме, Sb_2O_3 реагирует схожим образом, но Bi_2O_3, будучи более основным, не растворяется в водных щелочах, однако растворяется в кислотах с образованием солей Bi^{III}.

Растворимость As_2O_3 в воде и вид частиц, присутствующих в растворе, сильно зависят от pH среды. В чистой воде при 25 °C растворимость составляет 2,16 г на 100 г; она уменьшается в разбавленной HCl до минимума, составляющего 1,56 г на 100 г в примерно 3M HCl, и затем увеличивается, предположительно, благодаря образованию хлорокомплексов. В нейтральных и кислых растворах основная частица, по-видимому, пирамидальная $As(OH)_3$, «мышьяковистая кислота», хотя это соединение не было выделено ни из раствора, ни любым другим способом (ср. с угольной кислотой, с. 293). Растворимость намного больше в щелочных растворах, спектральные данные указывают на присутствие таких анионов, как $[AsO(OH)_2]^-$, $[AsO_2(OH)]^{2-}$ и $[AsO_3]^{3-}$, в соответствии с последовательной депротонизацией H_3AsO_3. Константа первой стадии диссоциации при 25 °C $K_a = [AsO(OH)_2^-][H^+]/[H_3AsO_3] \approx 6 \cdot 10^{-10}$, $pK_a = 9{,}2$; следовательно, ортомышьяковистая кислота очень слабая (как и следует ожидать на основании правил Полинга, с. 54) и сравнима по силе с борной кислотой (с. 194). Диссоциация как основания еще слабее: $K_b = [As(OH)_2^+][OH^-]/[H_3AsO_3] \approx 10^{-14}$. В настоящее время достоверных данных о присутствии в растворе других частиц нет, хотя ранее такие предположения высказывались, это относится к мономерной мета-кислоте $HAsO_2$, т.е. [AsO(OH)] (при потере 1 H_2O) и гексагидроксокислоте $H_3[As(OH)_6]$ или ее гидрату.

Арсениты щелочных металлов очень хорошо растворимы в воде, арсениты щелочноземельных металлов растворимы в ней хуже, а арсениты тяжелых металлов практически нерастворимы. Множество солей получено в виде метаарсенитов, например $NaAsO_2$, который содержит полимерные цепочечные анионы, образованные сочленением через вершины пирамидальных групп AsO_3 и удерживаемые вместе ионами натрия.



Плохо растворимый желтый Ag_3AsO_3 служит примером ортоарсенита. Арсениты меди(II) использовались ранее как хорошие зеленые пигменты, например парижская зелень (ацетат-арсенит меди(II) $[Cu_2(MeCO_2)(AsO_3)]$) и зелень Шееле (близка к гидроарсениту $CuHAsO_3$ или дегидратированному составу $Cu_2As_2O_5$).

Сурьмянистая кислота H_3SbO_3 и ее соли изучены хуже, но некоторые метаантимониты и полиантимониты известны, например $NaSbO_2$, $NaSb_3O_5 \cdot H_2O$ и

$Na_2Sb_4O_7$. Сам оксид находит широкое применение как антипирен для тканей, бумаги, красок, пластиков, эпоксидных смол, клеев и резины. Размер промышленного использования можно оценить из статистических данных для США, согласно которым ежегодное потребление Sb_2O_3 в этой стране составляет около 10 000 т.

Соответствующее соединение висмута $Bi(OH)_3$, несомненно, является основанием, а не кислотой. Оно легко растворяется в кислотах, давая растворы ионов Bi^{III}, но увеличение pH вызывает осаждение оксосолей. Однако перед осаждением полимерные поликатионы могут быть обнаружены в растворе, лучше всего изучен $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ в растворе хлорной кислоты. Частицы (рис. 13.15) напоминают ион $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ и содержат шесть атомов Bi в вершинах октаэдра с мостиковыми OH-группами над каждым из 12 ребер. Самое короткое из расстояний Bi–O составляет 0,233 нм, а несвязывающее расстояние Bi–Bi равно 0,370 нм (0,307 и 0,353 в металлическом висмуте). Это контрастирует с двухшапочным тетраэдрическим расположением атомов металла в $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ (с. 371), где атом O находится в центре центрального тетраэдра, а OH-группы — над гранями двухшапочного тетраэдра. Другое размещение атомов кислорода вокруг октаэдра Bi_6 было обнаружено с помощью рентгеноструктурного анализа и нейтронографии в $[Bi_6O_4(OH)_4]^{6+}[ClO_4]_6^- \cdot 7H_2O$, который можно закристаллизовать из растворов, полученных при растворении Bi_2O_3 в 3 M $HClO_4$ [75]. Восемь атомов кислорода (4O и 4OH) расположены по вершинам двух тетраэдров над восьмью треугольными гранями октаэдра, давая в целом кластер с симметрией T_d и средними расстояниями Bi–O 0,215 нм, Bi–O(H) 0,240 нм и Bi–Bi 0,368 нм.

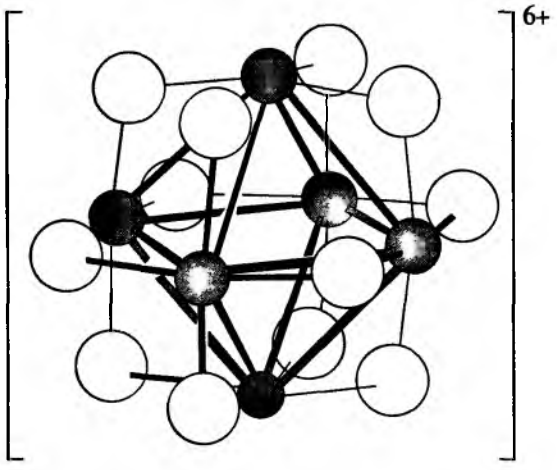


Рис. 13.15. Строение оксокатиона $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$; серые линии обозначают геометрию, а не связи Bi–Bi (см. текст)

Склонность оксо-групп Bi^{III} к агрегации также обнаруживается в Li_3BiO_3, который образуется в виде бесцветных кристаллов при нагревании смеси Li_2O и Bi_2O_3 (в мольном соотношении 3,1 : 1) в серебряных капсулах (бомбах) при 750 °C в течение 20 дней [76]. «Изолированные» пирамидальные ионы BiO_3^{3-} объединены в явно электростатически невыгодные группы по восемь, причем 8 атомов Bi находятся в вершинах куба, все 24 атома O расположены наружу, а 8 неподеленных электронных пар направлены внутрь; Bi–O 0,205 нм, Bi···Bi 0,368 нм (средн.) (ср. с Bi–Bi 0,3072 и 0,3529 нм в металлическом висмуте, с. 515). Аналогично, бесцветные кристаллы Ag_3BiO_3 и Ag_5BiO_4, получаемые нагреванием Ag_2O и Bi_2O_3 при 500–530 °C и давлении кислорода 100 МПа (1 кбар) или гидротермально при 350 °C и давлении кислорода 10 МПа, оба содержат в своей структуре частицы $Bi_2O_8^{10-}$. В Ag_5BiO_4 (т.е. $Ag_{10}Bi_2O_8$) эти частицы изолированные и представляют собой две квадратно-пирамидальные группы $\{BiO_5\}$, *транс*-сочлененные по ребру в основаниях, $Bi–O_{осн}$ 0,231 нм (средн.), $Bi–O_{верш}$ 0,214 нм, Bi–Bi 0,379 нм. В Ag_3BiO_3 эти группы $\{Bi_2O_8\}$ связываются далее оставшимися терминальными атомами O в основаниях с образованием трехмерной сетки [77]. Удивительный висмутат, где Bi имеет смешанную валентность, $Ag_{25}Bi_3O_{18}$ (т.е. $Bi_2^{III}Bi^{V}$) был получен в виде черных кристаллов при нагревании Ag_2O и «Bi_2O_5» при давлении O_2 10 МПа [78]. Bi^{III} (3+3)-координирован атомами O (0,221 и 0,231 нм), в то время как Bi^{V} имеет правильную октаэдрическую координацию с шестью атомами O на расстоянии 0,213 нм. Интересно, что применение давления вызывает изменение в степени окисления (III → V), ведущее к делокализации валентных $6s^2$-электронов.

Оксиды со смешанной валентностью элемента

Частицы в парáх, образующиеся при нагревании As_2O_5 (см. следующий раздел) в вакууме были выделены в низкотемпературных матрицах; методом колебательной спектроскопии показано присутствие полного ряда стабильных молекул As_4O_n (n = 6–10) [79], аналогичных по строению подобным соединениям фосфора (с. 470). Промежуточный диамагнитный оксид α-Sb_2O_4 (т.е. $Sb^{III}Sb^{V}O_4$) давно был известен в виде мелкозернистого желтого ромбического минерала сервантита; позднее была найдена моноклинная β-форма. α-Sb_2O_4 также может быть получен нагреванием Sb_2O_3 в су-

хом воздухе при 460–540 °C, при дальнейшем нагревании в воздухе или в кислороде при 1130 °C образуется β-Sb_2O_4. Обе формы имеют похожие структуры с равным количеством атомов Sb^{III} и Sb^{V}. α-Sb_2O_4 изоструктурен $SbNbO_4$ и $SbTaO_4$; это вещество содержит волнистые слои из слегка искаженных октаэдров $\{Sb^{V}O_6\}$, у которых все вершины обобществлены (как в плоском слое в K_2NiF_4). Атомы Sb^{III} лежат между слоями и имеют неправильную пирамидальную координацию (КЧ 4), причем все 4 атома O находятся по одну сторону от атома Sb^{III}. Дальнейшее окисление до безводного Sb_2O_5 не достигнуто (см. ниже). Об оксиде Bi_2O_{3+x} с высоким содержанием кислорода см. с. 534, а также предыдущий раздел.

Оксосоединения M^{V}

Оксид мышьяка(V) As_2O_5 — один из наиболее известных оксидов, однако структурный анализ до недавнего времени провести не удавалось из-за термической неустойчивости, легкого гидролиза и трудности выращивания монокристаллов. В настоящее время известно, что это вещество состоит из равных количеств октаэдров $\{AsO_6\}$ и тетраэдров $\{AsO_4\}$, соединенных через общие вершины; при этом образуются «сшитые» поперечными связями нити, что и обусловливает трубкообразные полости (ср. с сочленением через вершины октаэдров в ReO_3, т. 2, с. 379 и тетраэдров в SiO_2, с. 323) [80]. Структура объясняет затруднения при кристаллизации соединения, а также тот факт, что возможна замена лишь половины атомов As на атомы Sb (6-координированные) и атомы P (4-координированные) соответственно. As_2O_5 может быть получен либо нагреванием As (или As_2O_3) с кислородом под давлением, либо дегидратацией кристаллической H_3AsO_4 при температуре около 200 °C. Это вещество расплывается на воздухе, чрезвычайно хорошо растворимо в воде (230 г на 100 г воды при 20 °C), термически неустойчиво (выделяет кислород вблизи точки плавления, ~300 °C); оно также сильный окислитель (выделяет Cl_2 из HCl).

Мышьяковая (ортомышьяковая) кислота может быть получена в водном растворе окислением As_2O_3 концентрированной HNO_3 или растворением As_2O_5 в воде. Кристаллизация при температуре ниже 30 °C приводит к $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$ (ср. с полугидратом фосфорной кислоты, с. 483), тогда как кристаллизация при 100 °C или выше сопровождается потерей воды и образуется $As_2O_5 \cdot {}^5/_3H_2O$, т.е. ленточный полимер $(H_5As_3O_{10})_n$. Все эти вещества содержат большое количество водородных связей. Мышьяковая кислота, как и H_3PO_4 (с. 483), трехосновная; $pK_1 = 2{,}2$, $pK_2 = 6{,}9$, $pK_3 = 11{,}5$ при 25 °C. Соединения $M^{I}H_2AsO_4$ (M = K, Rb, Cs, NH_4) относятся к сегнетоэлектрикам (с. 62). Соответствующая соль натрия легко дегидратируется с образованием метаарсената $NaAs^{V}O_3$:

$$NaH_2AsO_4 \longrightarrow NaAsO_3 + H_2O$$

$NaAs^{V}O_3$ содержит бесконечные полимерные цепочечные анионы, подобные анионам в диопсиде (с. 328, 492), однако здесь повторяющаяся единица тримерна; $LiAsO_3$ похож на него, но здесь повторяющаяся единица — димер, тогда как в β-$KAsO_3$ присутствуют циклические тримерные анионы $As_3O_9^{3-}$, которые напоминают *цикло*-триметафосфаты (с. 494). Таким образом, обнаруживается определенное структурное сходство между арсенатами и фосфатами, хотя мышьяковая кислота и арсенаты проявляют меньшую склонность к катенации (с. 490). Тетраэдрическая группа $\{As^{V}O_4\}$ также напоминает $\{PO_4\}$ тем, что образует центральный фрагмент в анионах некоторых гетерополикислот (т. 2, с. 348).

Одно поразительное различие между арсенатами и фосфатами — это заметная склонность первых действовать как окислители. Это ясно из диаграммы степеней окисления для элементов 15-й группы, приведенной на рис. 13.16; диаграмма обобщает значительный объем информации по этой теме (с. 407). Видно, что сурьма довольно сильно напоминает мышьяк, но Bi^{V}–Bi^{III} — намного более сильная окисляющая пара; действительно (как видно из рис. 13.16), она способна окислить воду до кислорода. Ясно также, что частицы, содержащие As, Sb и Bi в степенях окисления +3, не диспропорционируют в растворе. То же относится и к простым веществам, поэтому нет реакций, сравнимых с реакциями P_4 со щелочами с образованием фосфина и гипофосфита (с. 478). Окислительно-восстановительные реакции оказались удобными методами волюмометрического анализа как для As, так и для Sb. Например, As^{III} количественно окисляется в водном растворе действием I_2 либо бромата, иодата или перманганата калия. Такие реакции можно формально представить следующим образом:

$$As^{III} + I_2 \longrightarrow As^{V} + 2I^- \text{ и т.д.}$$

Так, в кислотном буфере, таком как бура–борная кислота или Na_2HPO_4–NaH_2PO_4 (с. 484):

$${}^1/_2As_2O_3(aq) + I_2 + H_2O \longrightarrow {}^1/_2As_2O_5(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-$$

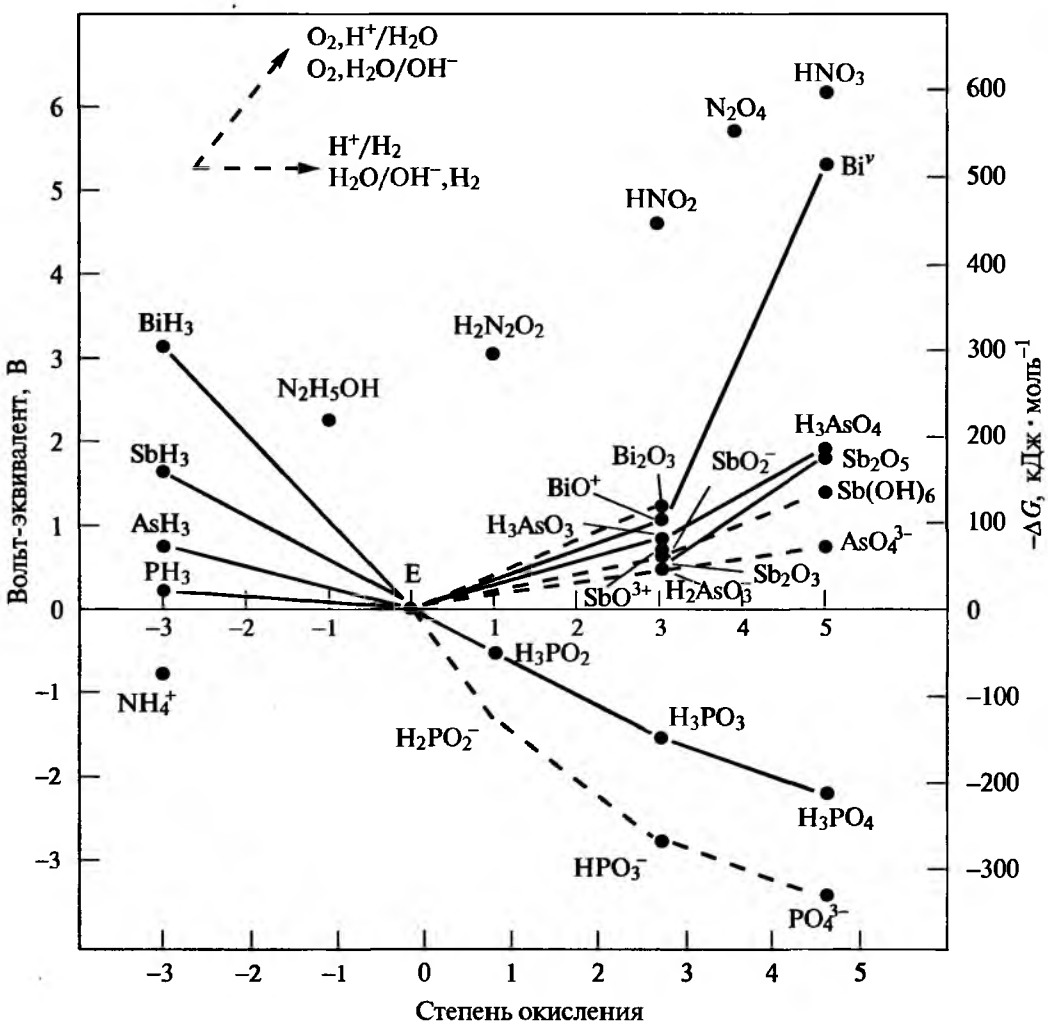


Рис. 13.16. Диаграмма степеней окисления для As, Sb и Bi в кислых и щелочных растворах; для сравнения приведены некоторые данные для N и P (E — простые вещества)

Такие реакции невозможны для Bi^{III}, но его можно легко определить комплексонометрическим титрованием с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты или подобных ей комплексонов:

$$Bi^{III} + H_4edta \xrightarrow{aq} [Bi(edta)]^- + 4H^+$$

Оксид сурьмы(V) был получен в виде светло-желтого порошка гидролизом $SbCl_5$ водным раствором аммиака и дегидратацией продукта при 275 °C; соединение плохо изучено, его стехиометрия точно не установлена. В антимонатах в основном встречаются псевдооктаэдрические частицы $\{SbO_6\}$, но полимеризация посредством сочленения по вершинам, ребрам или граням октаэдров весьма распространена. Были изучены структуры некоторых соединений, в том числе $NaSb(OH)_6$, $LiSbO_3$ (сочленение по ребрам), Li_3SbO_4 (сверхструктура NaCl с изолированными ромбами $\{Sb_4O_{16}\}^{12-}$), $NaSbO_3$ (ильменит, т. 2, с. 301), $MgSb_2O_6$ (трирутил, т. 2, с. 961), $AlSbO_4$ (рутил, $2MO_2$ со случайной заселенностью) и $Zn_7Sb_2O_{12}$ (дефектная шпинель, т.е. $3AB_2O_4$, с. 236).

Оксид висмута(V) и висмутаты изучены еще хуже, однако важным достижением оказались синтез и определение структуры Li_5BiO_5, полученного нагреванием однородной смеси Li_2O и α-Bi_2O_3 при 650 °C в течение 24 ч в сухом O_2. Его структура напоминает дефектную структуру каменной соли, причем упорядочение катионных и анионных вакансий подобно тому, что было обнаружено в упорядоченной низкотемпературной фазе TiO (т. 2, с. 300) [81]. Обратите внимание, что условные ионные радиусы Li^+ и Bi^{5+} равны (0,076 нм). Сильные окислители образуют с щелочными растворами Bi^{III} коричневые или черные осадки; эти осадки могут быть загрязненным высшим оксидом, а $NaBi^VO_3$ можно получить нагреванием Na_2O и Bi_2O_3 в O_2. Такие висмутаты щелочных и щелочноземельных металлов (хотя эти соли и плохо изучены) могут быть использованы в качестве сильных

окислителей в кислых растворах. Так, Mn в стали может быть определен количественно путем окисления его прямо до перманганата; концентрация затем устанавливается колориметрическим методом.

13.3.5. Сульфиды и родственные соединения

Несмотря на давнюю историю желтого минерала аурипигмента As_2S_3 и оранжево-красного минерала реальгара As_4S_4 (с. 512), информация о структурной взаимосвязи многочисленных сульфидов мышьяка появилась только в последние два или три десятилетия. As_2S_3 имеет слоистую структуру, аналогичную структуре As_2O_3 (с. 534); каждый атом As связан пирамидально с тремя атомами S, длина связи 0,224 нм и угол S–As–S 99°. Этот сульфид может быть получен нагреванием As_2O_3 с серой или пропусканием H_2S в подкисленный раствор оксида. Он легко сублимируется, даже при температуре ниже точки плавления (320°C); электронографическое исследование показало, что пар состоит из молекул As_4S_6, изоструктурных P_4O_6 (с. 470). Можно считать, что эта структура — производная от тетраэдра As_4, полученная путем размещения атомов серы в качестве мостиков над каждым ребром; при этом расстояние As···As увеличивается до величины, соответствующей несвязанным атомам (~0,290 нм). Если число мостиков As–S–As не 6, а 3, 4 или 5, то, получаются соединения As_4S_3, As_4S_4 (2 изомера) и As_4S_5 (рис. 13.17). Видно, что молекула As_4S_3 изоструктурна P_4S_3 и P_4Se_3 (с. 473); она встречается в α- и β-форме желто-оранжевого минерала диморфита (дословно «две формы», минерал открыт А. Скаччи в вулканических фумаролах в Италии в 1849 г.), эти две формы отличаются только расположением молекулярных субъединиц [82]. Соединение можно синтезировать

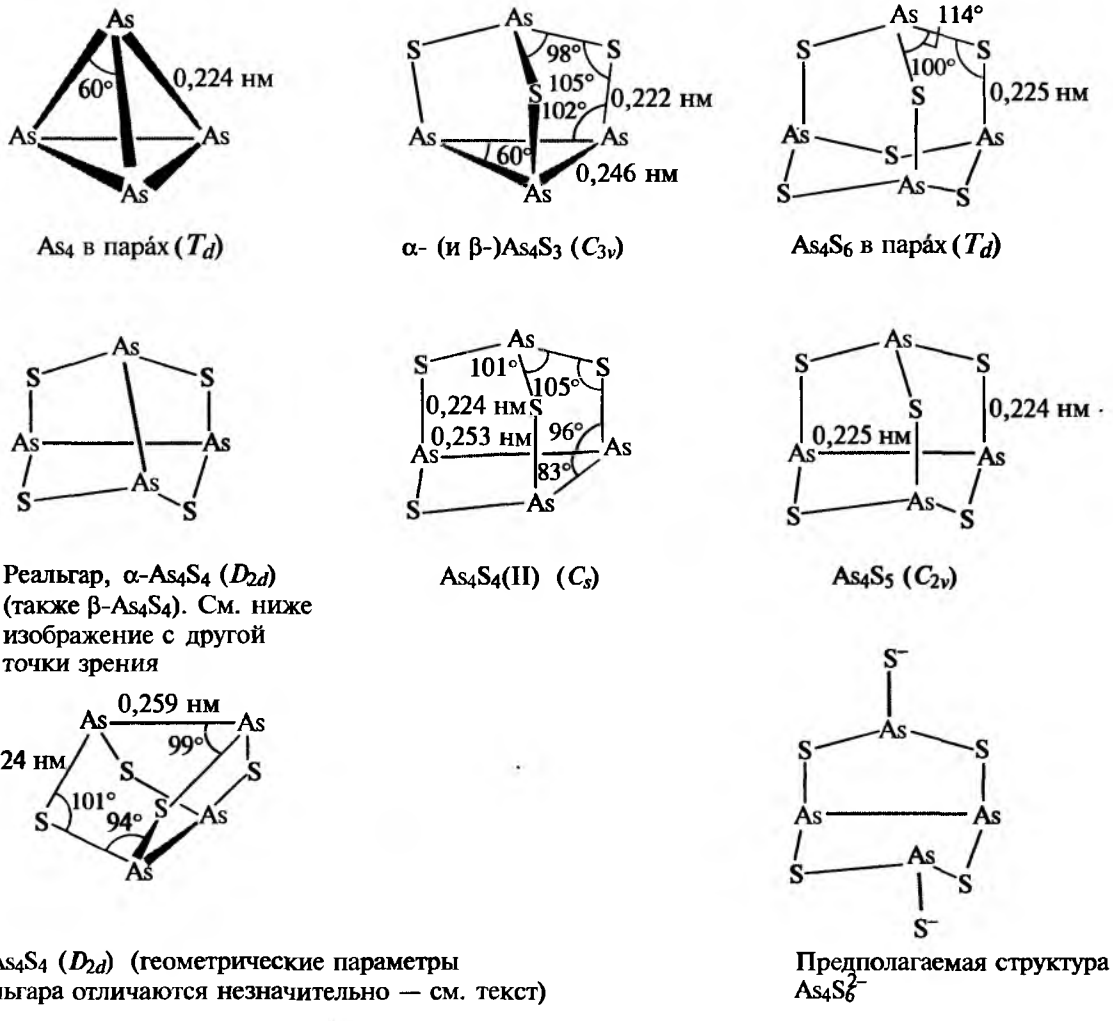


Рис. 13.17. Строение молекул некоторых сульфидов мышьяка, подчеркнута связь с тетраэдром As_4 (в круглых скобках указана точечная группа симметрии)

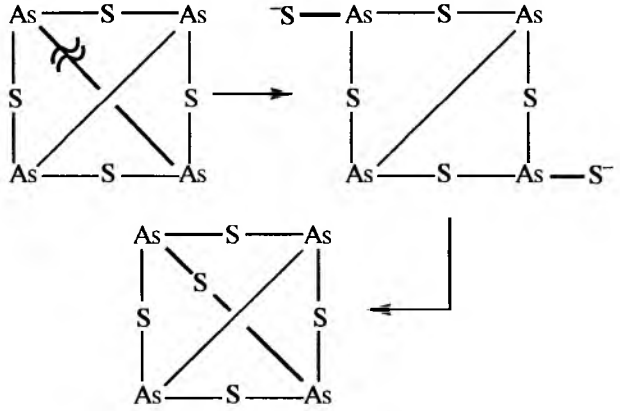
путем нагревания As и S в нужной пропорции и очистки продукта сублимацией; при этом β-форма устойчива при комнатной температуре, а α-форма — при температуре 130 °C. Такое же строение и у недавно синтезированных изоэлектронных катионных кластеров $As_3S_4^+$ (желтый), $As_3Se_4^+$ (оранжевый) [83] и у изоэлектронных кластеров P_7^{3-}, As_7^{3-} и Sb_7^{3-} (с. 547).

Для As_4S_4 возможно существование двух геометрических изомеров молекулы в зависимости от того, расположены ли связи As–As наискось или рядом друг с другом (см. рис. 13.17). Реальгар (т. пл. 307 °C) принимает более симметричную (D_{2d}) форму со скрещенными связями As–As; в зависимости от того, как молекулы упаковываются в кристалле, образуется α- или β-форма As_4S_4 [84]. В дополнение к тетраэдрическому расположению четырех атомов As следует отметить, что четыре атома S почти компланарны; это точная инверсия D_{2d}-структуры, наблюдаемой у N_4S_4 (т. 2, с. 74), в которой четыре атома S образуют тетраэдр, а четыре атома N — плоский квадрат. Поучительно также сравнить As_4S_4 с S_8 (т. 2, с. 13): каждый атом S имеет два неспаренных электрона, доступных для связывания, тогда как у каждого атома As таких электронов три; As_4S_4, таким образом, имеет 4 дополнительных валентных электрона для связывания, которые образуют две трансаннулярные связи As–As. В структуре второго молекулярного изомера As_4S_4(II) [85] наблюдается сходство с аналогичной молекулярной изомерией P_4S_4 (с. 473). Этот сульфид мышьяка был получен в виде желто-оранжевых плоских кристаллов путем нагревания эквиатомных количеств элементов до 500–600 °C с последующим быстрым охлаждением расплава до комнатной температуры и перекристаллизацией из CS_2.

Оранжевые игольчатые кристаллы As_4S_5 иногда образуются в качестве побочного продукта, когда As_4S_4 получают нагреванием As_4S_3 с раствором серы в CS_2. Его структура (рис. 13.17) [86] отличается от структуры P_4S_5 и P_4Se_5 (с. 473) тем, что имеет только одну связь As–As и не содержит экзоциклического атома халькогена As=S; это еще одно подтверждение того, что As^{III} не склонен к дальнейшему окислению (с. 516). Соединение также может быть получено гетеролитическим разрывом аниона $As_4S_6^{2-}$. Этот анион, который сам получается при разрыве одной из связей As–As в реальгаре, вероятно, имеет структуру, показанную на рис. 13.17; это объясняет наблюдаемую последовательность реакций [87]:

$$As_4S_4 \xrightarrow[\text{в MeNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]{\text{пиперидин (или гексаметилентетрамин)}} [\text{pipH}^+]_2[As_4S_6]^{2-}$$

$$\xrightarrow{2HX} 2\text{pipHX} + H_2S + As_2S_5$$



Структура $As_2^VS_5$ неизвестна. Считается, что это соединение образуется в виде желтого твердого вещества при пропускании быстрого потока газообразного H_2S в ледяной раствор арсената в концентрированной HCl; более медленное пропускание H_2S при комнатной температуре приводит к восстановлению арсената до арсенита и к последующему осаждению As_2S_3. Пентасульфид разлагается при температуре выше 95 °C с образованием As_2S_3 и серы.

Реакции различных сульфидов мышьяка не требуют дополнительных комментариев. As_2S_3 горит при нагревании на воздухе с образованием As_2O_3 и SO_2. Хлор превращает его в $AsCl_3$ и S_2Cl_2. Этот сульфид нерастворим в воде, но легко растворяется в водных растворах щелочей или сульфидов щелочных металлов с образованием тиоарсенитов:

$$As_2S_3 + Na_2S \xrightarrow{aq} 2NaAs^{III}S_2$$

Если этот раствор вновь подкислить, As_2S_3 количественно осаждается. С полисульфидами аммония или щелочных металлов образуются тиоарсенаты, которые практически нерастворимы даже в горячей концентрированной HCl:

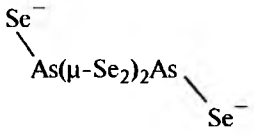
$$As_2S_3 \xrightarrow{(NH_4)S_n(aq)} (NH_4)_3As^VS_4$$

Если As_2S_3 обработать кипящим раствором карбоната натрия, он превращается в As_4S_4; это соединение также можно получить сплавлением As_2O_3 с серой или нагреванием пиритов железа и мышьяка (промышленный процесс). As_4S_4 почти не реагирует с водой, воспламеняется в атмосфере хлора и используется в пиротехнике, так как он бурно воспламеняется при нагревании с KNO_3. При температуре выше 550 °C As_4S_4 начинает обратимо диссоциировать, а при 1000 °C молекулярная масса соответствует As_2S_2 (структура неизвестна).

As_2S_3 и As_4S_4 также предоставили новые лиганды для комплексов переходных металлов, например AsS, AsS_3, As_2S и недавно полученный геометрически но-

вый мостикообразующий лиганд η^2,η^2-SAsSAsS [88]. Еще большее разнообразие дает синтез ряда галогенированных политиополиарсенат(III)-ионов; структуры многих из них изучены, например *цикло*-$[As_3S_3X_4]^-$ (т.е. *цикло*-$[(XAs)_3S_3(\mu_3\text{-}X)]^-$; X = Cl, Br, I), *цикло*-$[S{=}AsS_5]^-$, *бицикло*-$[Br_2As(S)_2As_2(S)_2(CH_2)]^-$ и $[As_2SBr_6]^{2-}$ (т.е. *гран*-$[Br_2As(\mu\text{-}S,Br,Br)AsBr_2]^{2-}$; все они выделены в виде солей с $[PPh_4]^+$ [89].

Известны три селенида мышьяка: As_2Se_3, As_4Se_3 и As_4Se_4; каждый может быть получен прямым нагреванием простых веществ в соответствующих соотношениях при ~500 °C с последующим отжигом при 220–280 °C. As_2Se_3 — устойчивое, коричневое стеклообразное вещество-полупроводник, которое кристаллизуется при отжиге при температуре 280 °C; оно плавится при 380 °C и изоморфно As_2S_3. α-As_4Se_3 образует мелкие темно-красные кристаллы, изоструктурные α-As_4S_3 (C_{3v}), а более светлая β-форма практически наверняка содержит те же самые молекулярные субъединицы [90]. Аналогично As_4Se_4 изоструктурен реальгару α-As_4S_4, а длины связей As–As в этих двух молекулах очень близки (0,257 и 0,259 нм соответственно) [91]; другие геометрические параметры таковы: связь As–Se (среднее значение) 0,239 нм, углы Se–As–Se 95°, As–Se–As 97°, As–As–Se 102° (ср. с рис. 13.17). Катионный кластер $As_3Se_4^+$ упоминался на с. 540, а гетероциклический анион $As_2Se_6^{2-}$ был выделен в виде оранжевой соли с $[Na(crypt)]^+$ [92]: этот анион включает 6-членный гетероцикл $\{As_2Se_4\}$ в конформации «кресло», а каждый атом As связан с экзоциклическим атомом Se, общая симметрия, таким образом, — C_{2h}, т.е.



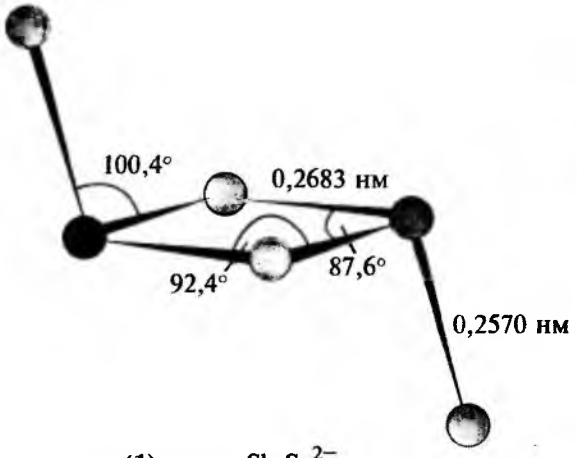
Реакции As_2Se_3 в метаноле при нагревании с карбонатами щелочных металлов при 130 °C приводят к образованию полиметаселеноарсенитов $MAsSe_2$ (M = K, Rb, Cs), в которых полимерные анионы состоят из тетраэдрических субъединиц $\{AsSe_3\}$, соединенных через общие вершины в бесконечные цепи [93]. Комлексы треугольных η^3- лигандов As_2Se^- и As_2Te^-, такие как $[(triphos)Co(As_2E)]^+$, могут быть получены взаимодействием $[Co(H_2O)_6]^{2+}[BF_4]_2^-$ с соответствующим халькогенидом мышьяка в присутствии тридентатного лиганда $CH_3C(CH_2PPh_3)_3$ (triphos) [94].

Бинарные халькогениды Sb и Bi также легко получаются при прямом взаимодействии простых веществ при 500–900 °C. Они обладают весьма сложными ленточными или слоистыми структурами и широко изучались из-за полупроводниковых свойств. Материалы как n-, так и p-типа могут быть получены соответствующим легированием (с. 244, 313), а для соединений M_2X_3 запрещенная зона уменьшается в ряду As > Sb > Bi для данного халькогена и в ряду S > Se >Te для данного элемента 15-й группы. Некоторые типичные свойства этих интенсивно окрашенных соединений приведены в табл. 13.10, однако следует отметить, что температуры плавления, плотность и даже цвет часто обусловлены кристаллической формой и чистотой вещества. Большой термоэлектрический эффект селенидов и теллуридов Sb и Bi нашел применение в холодильниках с твердыми хладагентами. Sb_2S_3 встречается в виде черного или серо-стального минерала стибнита и в достаточно больших масштабах производится в промышленности для изготолвения безопасных спичек, боеприпасов, взрывчатки и пиротехнических изделий, а также для производства рубинового стекла. Он бурно реагирует с окислителями при нагревании, также удобен в качестве пигмента для пластмасс типа полиэтилена или поливинилхлорида благодаря свойствам антипирена. Золотистый и темно-красный сульфиды сурьмы (которые представляют собой смеси Sb_2S_3, Sb_2S_4 и Sb_2OS_3) точно так же используются как пигменты-антипирены пластмасс и каучуков. Плохо изученный высший сульфид (иногда считают, что это Sb_2S_5) может быть получен в виде твердого

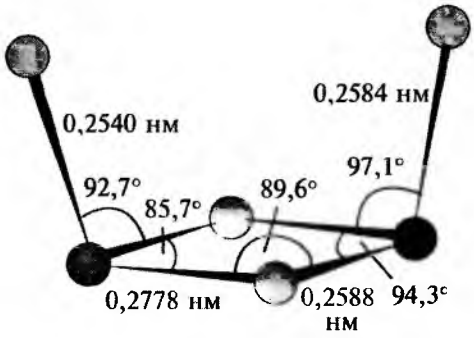
Таблица 13.10. Некоторые свойства халькогенидов элементов 15-й группы M_2X_3

Свойство	As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3	As_2Se_3	Sb_2Se_3	Bi_2Se_3	As_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
Цвет	Желтый	Черный	Коричнево-черный	Коричневый	Серый	Черный	Серый	Серый	Серый
Т. пл., °C	320	546	850	380	612	706	360	620	580
Плотность, г · см$^{-3}$	3,49	4,61	6,78	4,80	5,81	7,50	6,25	6,50	7,74
E_g, эВ [a)]	2,5	1,7	1,3	2,1	1,3	0,35	~1	0,3	0,15

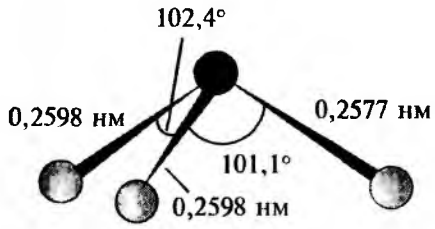
[a)] 1 эВ на 1 атом = 96,485 кДж · моль$^{-1}$.



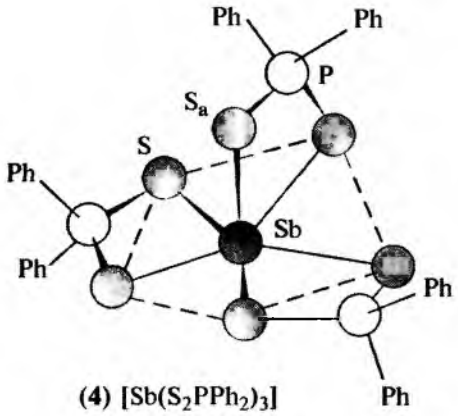
(1) *транс*-$Sb_2Se_4^{2-}$



(2) *цис*-$Sb_2Se_4^{2-}$



(3) $SbSe_3^{3-}$



(4) $[Sb(S_2PPh_2)_3]$

вещества красного цвета методами, подобными тем, что были рассмотрены для As_2S_5 (с. 540). Этот сульфид сурьмы используется в фейерверках, в качестве пигмента, а также для вулканизации красной резины.

Из более сложных халькогенидных производных элементов 15-й группы достаточно назвать два примера для иллюстрации огромного структурного разнообразия этих элементов, особенно в степени окисления +3, когда важную стереохимическую роль может играть несвязывающая пара электронов. Так, оказалось, что соединение необычного стехиометрического состава $Ba_4Sb_4^{III}Se_{11}$ содержит внутри одной элементарной ячейки один *транс*-$[Sb_2Se_4]^{2-}$ (**1**), два *цис*-$[Sb_2Se_4]^{2-}$ (**2**), два пирамидальных $[SbSe_3]^{3-}$ (**3**) и два иона Se_2^{2-} (Se–Se 0,2367 нм) вместе с восьмью катионами Ba^{2+} [95]. В то же время внешне простой 6-координационный трис(дитиофосфинат) $[Sb(\eta^2\text{-}S_2PPh_2)_3]$ (**4**) демонстрирует координационную геометрию пентагональной пирамиды, что крайне необычно для элемента главной группы; причина может быть в том, что из-за сравнительно маленького угла, который образует лиганд на атоме Sb, неподеленная пара электронов предположительно занимает седьмое координационное место ниже пентагональной плоскости [96]. Из других примеров подобной геометрии можно, вероятно, назвать только трис(оксалато)-анион $[Sb^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ [97].

13.3.6. Связи металл–металл и кластеры

Весьма ограниченная склонность азота и фосфора к катенации уже отмечалась. Способность образовывать длинные цепи еще слабее выражена у As, Sb и Bi, хотя известно большое число соединений, содержащих одну связь M–M; в последние годы открывается все больше устойчивых циклических и кластерных соединений с группами M_n. Таким образом, элементы 15-й группы только количественно отличаются от углерода и других элементов 14-й группы с одной стороны (с. 353) и серы и элементов 16-й группы с другой стороны (т. 2, с. 102). Элементы As, Sb, и Bi (как P, с. 456) образуют хорошо изученные ряды треугольных M_3 и

тетраэдрических M_4 соединений, тогда как Bi склонен к образованию кластерных катионов Bi_m^{n+}, напоминающих кластеры Sn и Pb (с. 370) и *клозо*-борановые анионы (с. 151). Прежде чем начать обсуждение этих разнообразных классов соединений, полезно вспомнить, что определенная группировка атомов может иметь прочные межатомные связи и все же быть неустойчивой из-за диспропорционирования на более устойчивые группировки. Подходящий пример — энергии диссоциации связей двухатомных молекул самих элементов 15-й группы в газовой фазе. Так, электронная конфигурация атомов в основном состоянии (ns^2np^3) делает возможным образование тройных связей между парами атомов M_2(г); примечательно, что энергия диссоциации связи каждой из двухатомных молекул элементов 15-й группы намного больше соответствующей величины для соседних молекул в том же периоде (рис. 13.18). Несмотря на это, только N_2 устойчива в конденсированной фазе, потому что для более тяжелых элементов группы M_4 или $M_{металл}$ еще более устойчивы (с. 514). Однако заметным достижением было выделение и изучение методом РСА сурьмяных аналогов N_2 и азобензола в качестве лигандов в комплексах: соединения красного цвета $[(\mu_3\eta^2\text{-Sb}{\equiv}\text{Sb})\{W(CO)_5\}_3]$ и $[(\eta^1,\eta^1,(\mu,\eta^2)\text{-}(PhSb{=}SbPh)\{W(CO)_5\}_3]$ оба устойчивы при комнатной температуре даже на воздухе [98]. Был также исследован комплекс дигапто-дистибена $[Fe(CO)_4 \cdot (\eta^2\text{-RSb}{=}\text{SbR})]$ $(R = (Me_3Si)_2CH)$ [99].

Диарсан As_2H_4 получается с маленьким выходом в качестве побочного продукта при образовании AsH_3, когда щелочной раствор арсенита восстанавливают действием BH_4^- при подкислении:

$$2H_2AsO_3^- + BH_4^- + 3H^+ \longrightarrow As_2H_4 + B(OH)_3 + H_2O + H_2$$

Диарсан — термически неустойчивая жидкость с температурой плавления ~100 °C (экстраполяция); он легко разлагается при комнатной температуре на смесь AsH_3 и полимерного гидрида приблизительного состава $(As_2H)_x$. Sb_2H_4 ($SbCl_3$ + $NaBH_4$/разб. HCl) еще менее устойчив. Оба соединения также могут быть получены пропусканием тихого

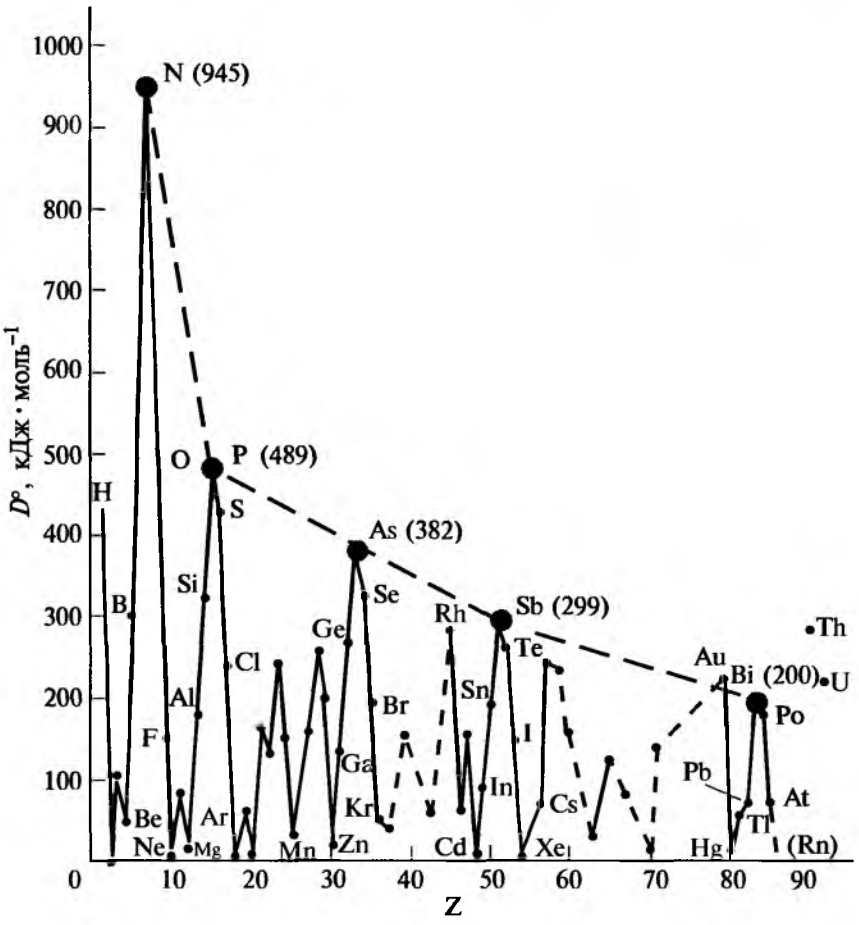


Рис. 13.18. Энергии диссоциации связи для гомоядерных двухатомных молекул в газовой фазе [J.A. Kerr, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edn., 1992–1993, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 9.129–9.137]

электрического разряда через газообразный MH_3 в озонаторе при низкой температуре. Масс-спектрометрические измерения дают значение термохимической энергии связи E°_{298}(M–M) 128 кДж · моль$^{-1}$ для Sb_2H_4 и 167 кДж · моль$^{-1}$ для As_2H_4 (ср. с 183 кДж · моль$^{-1}$ для P_2H_4). Из галогенидов известен As_2I_4 (с. 526), но до сих пор не выделены соответствующие соединения Sb или Bi (ср. с P_2X_4, с. 465).

Металлоорганические производные M_2R_4 намного устойчивее, чем гидриды; действительно, дикакодил $Me_2AsAsMe_2$ был одним из самых первых синтезированных металлорганических соединений (Л. Каде, 1760 г.; Р. Бунзен, 1837 г.): его температура плавления –1 °C, температура кипения 78 °C; он очень ядовит и имеет отвратительный запах, что ясно из его названия (греч. κακωδια, *cacodia* — вонь). В настоящее время его легко получить реакцией металлического Li с Me_2AsI в тетрагидрофуране. Другие препаративные пути к As_2R_4 включают реакцию R_2AsH с R_2AsX или R_2AsNH_2 и реакцию R_2AsCl с $MAsR_2$ (M = Li, Na, K). В дополнение к алкильным производным известно большое число других соединений, например As_2Ph_4 (т. пл. 127 °C). $As_2(CF_3)_4$ (т. кип. 106 °C) имеет *транс*-структуру (C_{2h}), тогда как As_2Me_4 представляет собой смесь *транс*- и *гош*-изомеров, причем их соотношение зависит от температуры (с. 401). Соответствующий ряд соединений сурьмы имеет менее длинную историю; первым синтезированным веществом (1931 г.) был желтый кристаллический Sb_2Ph_4 (т. пл. 122 °C). У других производных R = Me, Bu^t, CF_3, циклогексил, *п*-толил, циклопентадиенил и т.д. Об органовисмутанах мало что известно, несмотря на отдельные попытки синтезировать их.

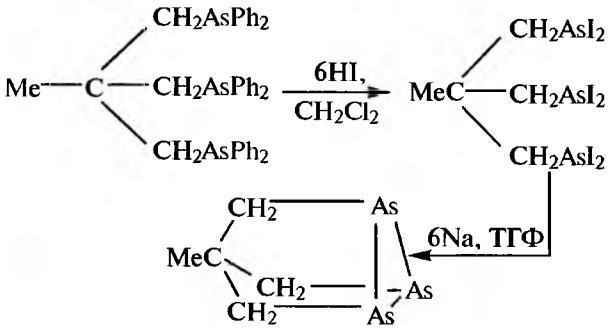
Более обширная катенация существует в *цикло*-полиарсанах $(RAs)_n$, которые легко получить из мышьякорганических дигалогенидов или из арсоновых кислот следующим образом:

$$6PhAsCl_2 \xrightarrow{Na,\ Et_2O} (PhAs)_6 + 12NaCl$$

$$6PhAsI_2 \xrightarrow{Hg\ (быстро)} 3PhIAsAsIPh \xrightarrow{Hg\ (медленно)} (PhAs)_6$$

$$n PhAsO(OH)_2 \xrightarrow{H_3PO_2} (PhAs)_n \quad n = 5,\ 6$$

Помимо 6-членного кольца в $(PhAs)_6$ были получены 5-членные кольца с R = Me, Et, Pr, Ph, CF_3, SiH_3, GeH_3 и 4-членные кольца с R = CF_3, Ph. Было также получено и 3-членное кольцо As_3, это вещество стало первым описанным в литературе полностью *цис*-органоциклотриарсаном [100].



Факторы, влияющие на размер кольца и его конформацию, до конца еще не ясны. Так, в соединении желтого цвета $(MeAs)_5$ присутствуют складчатые кольца As_5 с расстояниями As–As 0,243 нм и углами As–As–As 102°; существует также более устойчивая форма красного цвета. $(PhAs)_6$ содержит складчатое кольцо As_6 (конформация «кресло») с длинами связей As–As 0,246 нм и углами As–As–As 91°. Описаны также многочисленные полициклические соединения As_nR_m, например ярко-желтое кристаллическое вещество *трицикло*-$As_{12}Bu^t_8$ [100a].

В свете замечательных донорных свойств третичных арсинов интересно выяснить, могут ли эти *цикло*-полиарсаны также действовать в качестве лигандов. Действительно, $(MeAs)_5$ может вытеснять CO из кабонилов металлов с образованием комплексов, в которых он ведет себя как моно-, би- или тридентатный лиганд. Например, прямое взаимодействие $(MeAs)_5$ с $M(CO)_6$ в бензоле при 170 °C (M = Cr, Mo, W) приводит к образованию красных кристаллических соединений $[M(CO)_3(\eta^3\text{-}As_5Me_5)]$, для которых была предложена структура, показанная на рис. 13.19,*а* [101]; если же проводить реакцию при комнатной температуре с этанольным производным $[M(CO)_5(EtOH)]$, то образуется желтый биядерный продукт $[\{M(CO)_5\}_2\text{-}\mu\text{-}(\eta^1,\eta^1\text{-}As_5Me_5)]$, возможная структура которого приведена на рис. 13.19,*б*. Реакция также может привести к разрушению кольца; например, взаимодействие с $Fe(CO)_5$ разрывает кольцо с образованием темно-оранжевых кристаллов *катена*-тетраарсана $[\{Fe(CO_3)_2\}(As_4Me_4)]$, чья структура (рис. 13.20,*а*) была установлена методом рентгеноструктурного анализа [102]. Еще более сильное разрушение *цикло*-полиарсана происходит в реакции $(C_6F_5As)_4$ с $Fe(CO)_5$ в бензоле при 120 °C, когда образуются желтые пластинки $[Fe(CO)_4\{(AsC_6F_5)_2\}]$ (т. пл. 150 °C) (рис. 13.20,*б*) [103]. В других реакциях могут происходить гомоатомное расширение кольца или удлинение цепи. Например, $(AsMe)_5$ при нагревании с $Cr(CO)_6$ в бензоле при 150 °C образует кристаллы $[Cr_2(CO)_6\text{-}\mu\text{-}\{\eta^6\text{-}цикло\text{-}(AsMe)_9\}]$, тогда как $(AsPr^n)_5$ и $Mo(CO)_6$

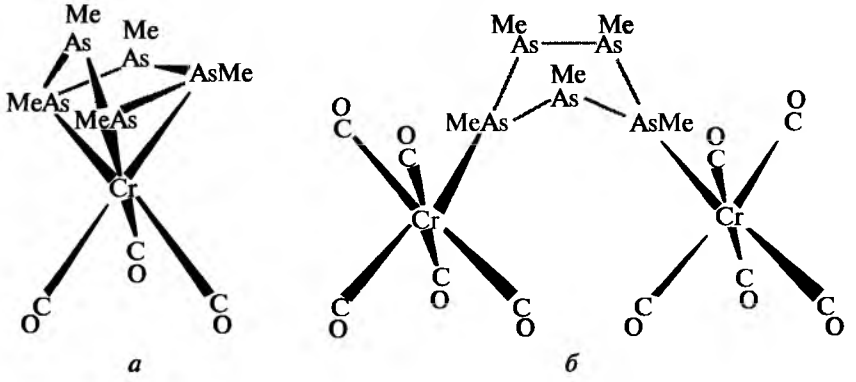


Рис. 13.19. Предполагаемое строение тридентатного *цикло*-полиарсанового комплекса $[Cr(CO)_3(As_5Me_5)]$ (*а*) и бис-монодентатного двухъядерного комплекса $[\{Cr(CO)_5\}_2(As_5Me_5)]$ (*б*)

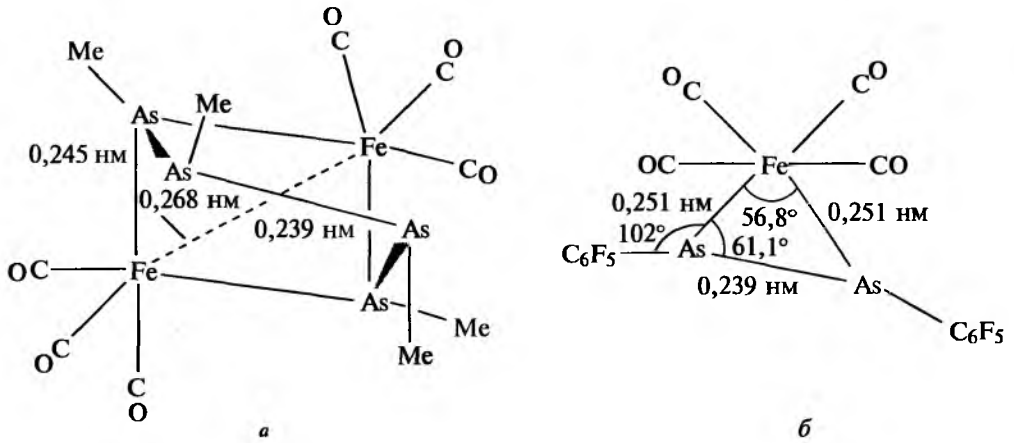
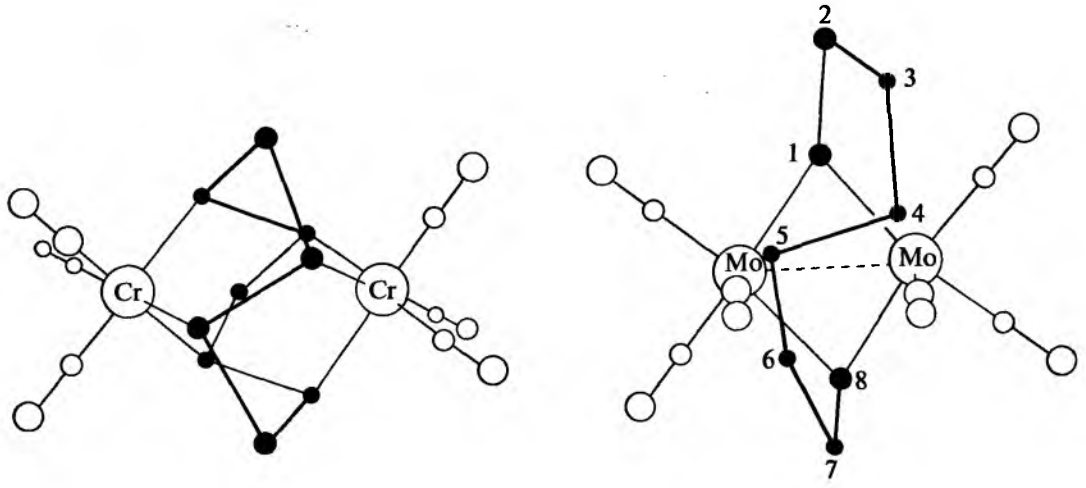


Рис. 13.20. Кристаллические структуры $[\{Fe(CO)_3\}_2\{(AsMe)_4\}]$ (*а*) и $[Fe(CO)_4\{(AsC_6F_5)_2\}]$ (*б*). В (*а*) расстояние между двумя концевыми атомами As составляет 0,289 нм, что предполагает некоторое «остаточное взаимодействие», но не прямую σ-связь

при тех же условиях дают кристаллы $[Mo_2(CO)_6$-μ-$\{\eta^4$-*катена*-$(AsPr^n)_8\}]$. Молекулярные структуры были определены при помощи рентгеноструктурного анализа и показаны на рис. 13.21 [104]. В первом случае каждый атом Cr 6-координированный, а кольцо As_9 является гексагапто-лигандом, отдающим три пары электронов каждому атому хрома. Во втором случае атом As на каждом конце цепочки As_8 соединяет два атома Mo, тогда как каждый из двух центральных атомов As присоединен к одному атому Mo, кроме того имеется одна связь Mo–Mo. Комплексы *цикло*-As_8 с циклопентадиенилами ниобия также были синтезированы [105]; следует отметить, что этот лиганд «изоэлектронен» циклооктатетраену C_8H_8. Эта аналогия сохраняется и для меньших колец; комплексы *цикло*-As_n известны для As_3, As_4, As_5^-, As_6 и As_7^- (аналог норборнадиена), а также для *цикло*-As_8^{8-} (аналог S_8 в форме короны).

Некоторые из соединений, упомянутых в предыдущем разделе, могут считаться гетероядерными кластерными соединениями, поэтому удобно рассмотреть здесь другие подобные гетероядерные кластерные частицы, прежде чем обсуждать соединения, в которых присутствуют гомоядерные кластеры из атомов элементов 15-й группы. Соединения, структурно родственные кластеру As_4, включают полный ряд $[As_{4-n}\{Co(CO)_3\}_n]$, $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Нужно отметить, что атом As и группа $\{Co(CO)_3\}$ «изоэлектронны» в том смысле, что каждая частица требует трех дополнительных электронов для достижения устойчивой 8- или 18-электронной конфигурации соответственно. Желтые кристаллы $[As_3Co(CO)_3]$ получаются при нагревании $(MeAs)_5$ с $Co_2(CO)_8$ в гексане при 200 °C при высоком давлении CO [106]. Красное чувствительное к действию воздуха вещество $[As_2\{Co(CO)_3\}_2]$ (т. пл. –10 °C) образуется при взаимодействии $AsCl_3$ с $Co_2(CO)_8$ в тетрагидрофуране при более мягких условиях [107]. Замещение нескольких карбонильных групп третичными фосфинами также возможно при облучении ультрафиолетом. Типичные геометрические параметры приведены на рис. 13.22. В первом соединении группу η^3-*треугольно*-As_3 можно считать



а Cr–As 0,244 нм, As–As 0,244 нм

б Mo–As(1) 0,255 нм, Mo–As(4) 0,262 нм
Mo–Mo 0,310 нм, As–As 0,243 нм

Рис. 13.21. Строение $[Cr_2(CO)_6$-μ-{η^6-*цикло*-$(AsMe)_9$}] (*а*), $[Mo_2(CO)_6$-μ-{η^4-*катена*-$(AsPr^n)_8$}] (*б*). В обоих случаях алкильные группы, присоединенные к каждому атому As, опущены для ясности

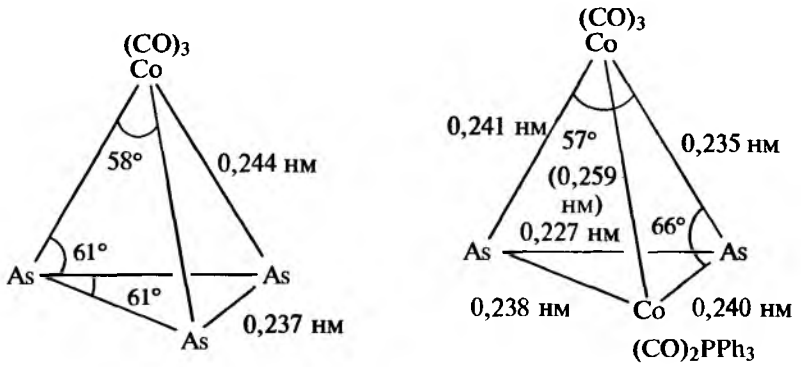


Рис. 13.22. Строение комплексов $[As_3Co(CO)_3]$ и $[As_2\{Co(CO)_3\}\{Co(CO)_2(PPh_3)\}]$

3-электронным донором по отношению к атому Co; во втором очень короткая связь As–As предполагает наличие кратного связывания, и структура сильно напоминает строение «изоэлектронного» ацетиленового комплекса $[\{Co(CO)_3\}_2PhC{\equiv}CPh]$ (т. 2, с. 273). Известны также и фосфорные аналоги, например комплексы песочного цвета или бесцветные $[M(\eta^3\text{-}P_3)L^*]$, где M = Co, Rh или Ir, а L^* — это «треногоподобный» лиганд трис(третичный фосфин) $MeC(CH_2PPh_2)_3$ [108] Подобным образом первый пример лиганда $\eta^2\text{-}P_2$, симметрично связанного с двумя атомами металла с образованием тетраэдрического кластера $\{P_2Co_2\}$, был определен рентгеноструктурным анализом в $[(\mu\text{-}P_2)\{Co(CO)_3\}\{Co(CO)_2(PPh)_3\}]$ [109]. Если $\mu\text{-}P_2$ (или $\mu\text{-}As_2$) заменить на $\mu\text{-}S_2$ (или $\mu\text{-}Se_2$), то изоэлектронные и изоструктурные кластеры могут быть получены путем замены атома Co атомом Fe, как, например, в $[(\mu\text{-}S_2)\{Fe(CO)_3\}_2]$ и $[(\mu\text{-}Se_2)\{Fe(CO)_3\}_2]$ (т. 2, с. 110).

Еще интереснее комплексы в виде двойного «сэндвича», в которых $\{\eta^3\text{-}P_3\}$ и $\{\eta^3\text{-}As_3\}$ играют роль симметричных мостиковых 3-электронных доноров. Так, As_4 реагирует с аква-ионами Co^{II} или Ni^{II} и трифосфановым лигандом $L^* = MeC(CH_2PPh_2)_3$ в смесях ТГФ/этанол/ацетон с образованием необычно устойчивого на воздухе темно-зеленого парамагнитного катиона $[L^*Co\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}As_3)CoL^*]^{2+}$, геометрические параметры которого показаны на рис. 13.23 [110]. Структура родственного ему комплекса P_3 $[L^*\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}P_3)NiL^*]^{2+}$ (полученного таким же способом с использованием белого P_4) очень похожа [111], расстояния P–P равны 0,216 нм (меньше, чем у P_4, 0,221 нм). В настоящее время установлено существование целого ряда комплексов с таким же структурным мотивом, отличающихся только числом валентных электронов в кластере; некоторые из них представлены в табл. 13.11 [111, 112]. Число валентных электронов во всех

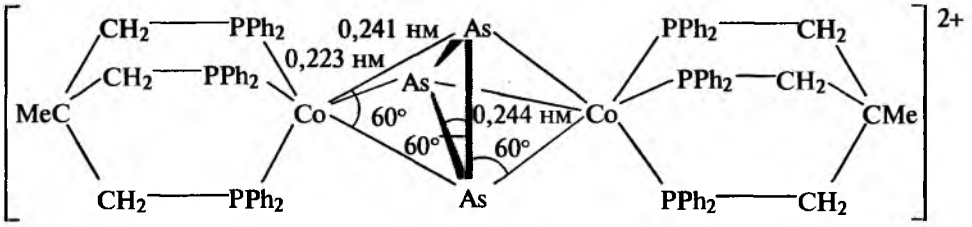


Рис. 13.23. Строение катиона $[L^*Co\text{-}\mu\text{-}(\eta^3\text{-}As_3)CoL^*]^{2+}$

Таблица 13.11. Электронные конфигурации изоструктурного ряда комплексов, содержащих мостиковые лиганды η^3-P_3 и η^3-As_3 (L* — это тридентатный третичный фосфин $MeC(CH_2PPh_2)_3$)

Комплекс (η^3-P_3)	Цвет	Число валентных электронов	Число неспаренных электронов	Число электронов на верхней *e*-орбитали	Цвет	Комплекс (η^3-As_3)
$[L_2^*Co_2(P_3)]^{3+}$	Ярко-зеленый	**30**	0	0		$[L_2^*Co_2(As_3)]^{3+}$
$[L_2^*Co_2(P_3)]^{2+}$		**31**	1	1	Темно-зеленый	$[L_2^*Co_2(As_3)]^{2+}$
$[L_2^*Co_2(P_3)]^{+}$		**32**	2	2		$[L_2^*Co_2(As_3)]^{+}$
$[L_2^*CoNi(P_3)]^{2+}$	Красно-коричневый	**32**	2	2		—
$[L_2^*Ni_2(P_3)]^{2+}$		**33**	1	3		$[L_2^*Ni_2(As_3)]^{2+}$
$[L_2^*Ni_2(P_3)]^{+}$	Темный	**34**	0	4		$[L_2^*Ni_2(As_3)]^{+}$

этих комплексах попадает в интервал 30–34, как было предсказано Р. Хоффманом с коллегами [113]. Сейчас известно много других типов кластеров, включающих разное число атомов элементов 15-й группы и атомов переходных металлов; эти соединения подробно рассмотрены в обзорах [114, 115].

Для сурьмы можно получить кластеры еще большего размера. Например, реакция $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ и $SbCl_3$ в пентане при 150 °C под давлением H_2/CO приводит к образованию черных кристаллов

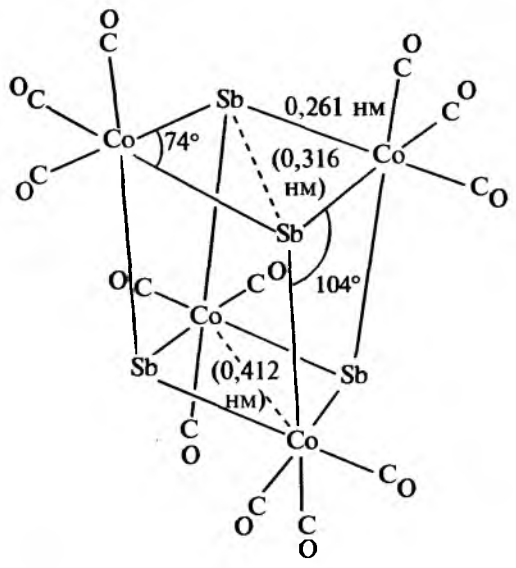
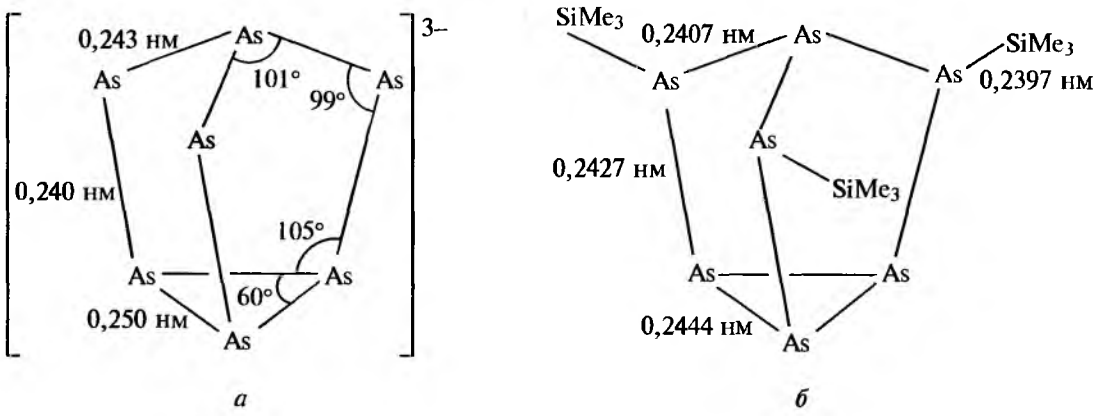


Рис. 13.24. Строение кубаноподобного смешанного кластерного комплекса $[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$

$[Sb_4\{Co(CO)_3\}_4]$; обнаружено, что они имеют кубаноподобную структуру, причем атомы Sb и Co находятся в чередующихся вершинах сильно искаженного куба (рис. 13.24) [116].

Помимо рассмотренных выше гетероядерных кластеров As, Sb и Bi образуют и гомоядерные кластеры. Мы уже видели, что фосфиды щелочноземельных металлов $M_3^{II}P_{14}$ содержат кластер $[P_7]^{3-}$, изоэлектронный и изоструктурный P_4S_3; были также синтезированы аналогичные кластеры $[As_7]^{3-}$ и $[Sb_7]^{3-}$. Так, при нагревании мышьяка с металлическим барием при 800 °C были получены черные блестящие призмы Ba_3As_{14}, изотипичные Ba_3P_{14}; они содержали $[As_7]^{3-}$, геометрические параметры которого показаны на рис. 13.25,*а* [117]. Когда растертые в порошок NaSb или $NaSb_3$ обрабатывали криптандом $[N(C_2H_4OC_2H_4OC_2H_4)_3N]$ (с. 101) в сухом этилендиамине, был получен раствор глубокой коричневой окраски, из которого были выделены коричневые иглы $[Na(crypt)^+]_3[Sb_7]^{3-}$ с анионом, подобным $[As_7]^{3-}$ (C_{3v}), расстояния Sb–Sb составили 0,286 нм (основание), 0,270 нм (сторона) и 0,278 нм («шапка») [118].

Изоструктурные нейтральные молекулярные кластеры можно получить заменой трех атомов S или трех атомов Se в P_4S_3 или As_4Se_3 на PR или AsR, а не P^- или As^-. Например, реакция сплава Na/K с белым фосфором и Me_3SiCl в моноглиме привела к образованию P_7R_3, $P_{14}R_4$ и $P_{13}R_5$. Подобным образом Cs_3P_{11} и Rb_3As_7 реагируют с



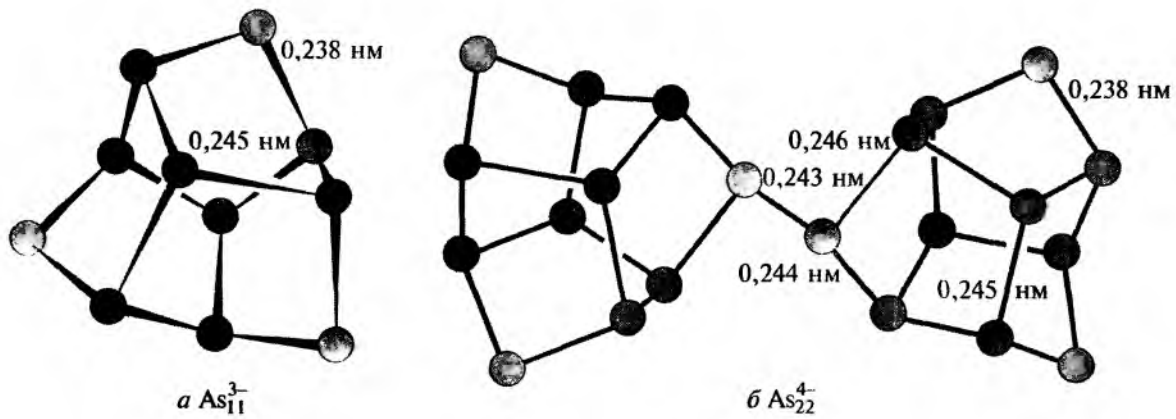
а *б*

Рис. 13.25. Строение аниона As_7^{3-}, изоэлектронного As_4Se_3 (с. 541) (*а*). Последовательность расстояний As–As (основание > «шапка» > сторона) типична для таких кластерных анионов, но она меняется на последовательность основание > сторона > «шапка» для нейтральных комплексов типа $As_7(SiMe_3)_3$ (*б*)

Me_3SiCl в толуоле с образованием ярко-желтых кристаллических соединений $P_{11}(SiMe_3)_3$ и $As_7(SiMe_3)_3$, причем с хорошими выходами. Последнее соединение устойчиво к действию воздуха и влаги в течение нескольких часов; его структура показана на рис. 13.25,*б* [119]. Другие примеры — это As_{11}^{3-} [120] и Sb_{11}^{3-} [121], оба имеют структуру, показанную на рис. 13.26,*а*. Она очень похожа на строение частицы P_{11}^{3-} (см. рис. 12.11,*г*); симметрия этих ионов приблизительно D_3, с восьмью 3-координированными атомами As(Sb), образующими двухшапочную скрученную треугольную призму с «талией» из трех 2-координированных мостиковых атомов. Родственный анион As_{22}^{4-} включает две такие единицы $\{As_{11}\}$, соединенные за счет связи между двумя экваториальными атомами на «талии» (рис. 13.26,*б*) [122]. Были получены и многие другие гомоядерные и гетероядерные кластеры, примерами могут служить $[As_7Se_4]^{3-}$ [123], $[As_{10}Te_3]^{2-}$ [124] и $[As_{11}Te]^{3-}$ [125]. Они синтезированы соответственно восстановлением As_4Se_4 при помощи $K/C_2H_4(NH_2)_2$ в присутствии $[Ph_4P]Br$, окислением полиарсенидов теллуром (или восстановлением As_2Te_3 при помощи K) и взаимодействием сплава $K_{1,6}As_{1,6}Te$ с криптандовым лигандом в этилендиамине.

Во всех кластерных соединениях, обсуждавшихся выше, достаточно электронов для образования двухцентровых двухэлектронных связей между каждой парой соседних атомов. Однако это не так для катионных частиц висмута, которые рассматриваются ниже; их можно считать «электронодефицитными». Уникальное свойство $Bi/BiCl_3$ образовывать многочисленные соединения в низкой степени окисления в присутствии подходящих комплексных анионов уже упоминалось (с. 527); катионные частицы, приведенные в табл. 13.12, были точно идентифицированы.

Структура трех последних кластерных катионов показана на рис. 13.27. При обсуждении структуры и связи в этих кластерах следует отметить, что



а As_{11}^{3-} *б* As_{22}^{4-}

Рис. 13.26. Строение аниона As_{11}^{3-} (*а*); обратите внимание, что расстояния As–As (включающие три 2-координированных атома As) значительно короче, чем расстояния между парами 3-координированных атомов As. Строение аниона As_{22}^{4-}, т.е. $[As_{11}–As_{11}]^{4-}$ (*б*) (см. текст)

Таблица 13.12. Катионные кластеры висмута

Катион	Формальная степень окисления	Строение кластера	Точечная группа симметрии
Bi^+	1,00	—	—
Bi_3^+	0,33	Треугольник	D_{3h}
Bi_5^{3+}	0,60	Тригональная бипирамида	D_{3h}
Bi_8^{2+}	0,25	Квадратная антипризма	D_{4h}
Bi_9^{5+}	0,56	Трехшапочная тригональная призма	C_{3h} ($\sim D_{3h}$)

$Bi^+(6s^26p^2)$ может отдать два *p*-электрона на связывание в скелете, точно так же как {BH} отдает 2 электрона на скелетные связи в боранах (с. 156). Отсюда, с использованием теории, разработанной для боранов, можно видеть, что $[B_nH_n]^{2-}$ электронно эквивалентен $(Bi^+)_n^{2-}$, т.е. $[Bi_n]^{n-2}$. Это объясняет стехиометрию Bi_3^+ и Bi_5^{3+} и заставляет предположить существование более крупных кластеров Bi_8^{6+} и Bi_9^{7+}. Однако эти заряды очень велики и, вероятно, низшая несвязывающая орбиталь в $(Bi^+)_n^{2-}$ также будет занята. Для $(Bi^+)_8^2$ это орбиталь e_1, которая может принять четыре электрона, тем самым снижая заряд с Bi_8^{6+} до Bi_8^{2+}, что и наблюдалось. В $(Bi^+)_9^{2-}$ низшая несвязывающая орбиталь — это a_2'', которая может принять два электрона, таким образом снижая заряд с Bi_9^{7+} до Bi_9^{5+}, что и наблюдалось [126]. Следует также отметить, что Bi_5^{3+} изоэлектронен Sn_5^{2-} и Pb_5^{2-} (с. 370); все эти пятиатомные частицы содержат 12 валентных электронов (без учета «инертных» s^2-электронов на каждом атоме), т.е. $n+1$ пар ($n=5$), следовательно, по правилам Уэйда они должны иметь *клозо*-структуру (с. 158).

Ион Bi_9^{5+} был открыт в 1963 г. в результате работы А. Гершафта и Дж. Корбетта по исследованию структуры черного субгалогенида «BiCl» (с. 526) и впоследствии был также найден в $Bi_{10}HfCl_{18}$ [32]. Диамагнитное соединение $Bi_5(AlCl_4)_3$ было получено в реакции $BiCl_3/AlCl_3$ со стехиометрическим количеством Bi в расплавленном $NaAlCl_4$ (т. пл. 151 °C) [128]. С избытком висмута в тех же условиях образуется соединение $Bi_8(AlCl_4)_2$. Позднее было обнаружено, что AsF_5 и другие пентафториды окисляют Bi в жидком SO_2 сначала до Bi_8^{2+}, а затем до Bi_5^{3+} [129]:

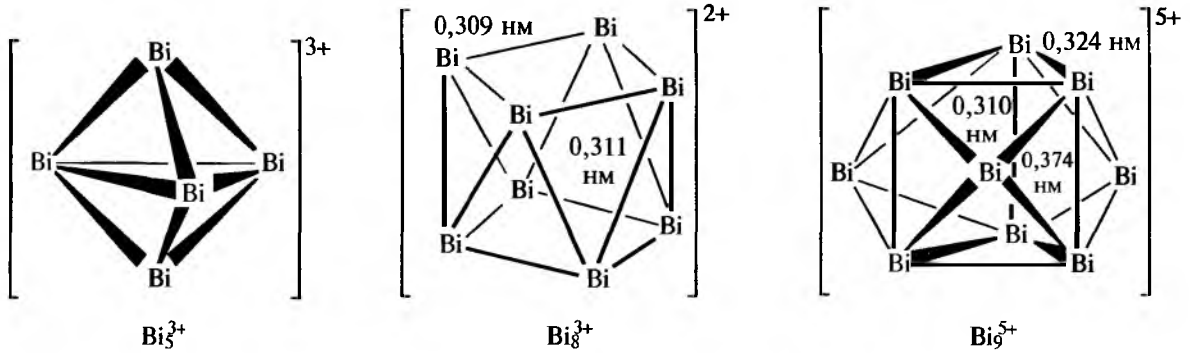
$$10Bi + 9AsF_5 \xrightarrow{SO_2} 2Bi_5(AsF_6)_3 \cdot 2SO_2 + 3AsF_3$$

(ярко-желтый)

13.3.7. Другие неорганические соединения

Способность образовывать устойчивые соли оксокислот, такие как сульфаты, нитраты, перхлораты и т.д., увеличивается в ряду $As \ll Sb < Bi$. As^{III} недостаточно основен, чтобы можно было выделить соли оксокислот, хотя считается, что такие частицы, как $[As(OH)(HSO_4)_2]$ и $[As(OH)(HSO_4)]^+$, существуют в безводных растворах As_2O_3 в H_2SO_4. В олеуме могут присутствовать такие частицы, как $[As(HSO_4)_3]$, $[\{(HSO_4)_2As\}_2O]$ и $[\{(HSO_4)_2As\}_2SO_4]$. Напротив, $Sb_2(SO_4)_3$ может быть выделен, как и гидраты $Bi_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ и двойной сульфат $KBi(SO_4)_2$, хотя все они легко гидролизуются до основных солей.

Пентагидрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ может быть закристаллизован из растворов оксида или карбоната Bi^{III} в концентрированной HNO_3. Разбавление приводит к осаждению основной соли $BiO(NO_3)$. При попытке провести термическую дегидратацию образуются комплексные оксокатионы; предполагается, что протекают следующие реакции:



Bi_5^{3+} Bi_8^{2+} Bi_9^{5+}

Рис. 13.27. Строение катионных кластеров Bi_m^{n+}. Размеры, указанные для Bi_9^{5+}, получены по результатам рентгеноструктурного анализа $[(Bi_9^{5+})(Bi^+)(HfCl_6^{2-})_3]$; соответствующие средние расстояния для Bi_9^{5+} в $BiCl_{1,167}$, т.е. $[(Bi_9^{5+})_2(BiCl_5^{2-})_4 \cdot (Bi_2Cl_8^{2-})]$ равны 0,310, 0,320 и 0,380 нм соответственно. Квадратно-антипризматическое строение Bi_8^{2+} было установлено рентгеноструктурным исследованием $Bi_8[AlCl_4]_2$ [127]

$$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{50-60\,^\circ C} [Bi_6O_6]_2(NO_3)_{11}(OH) \cdot 6H_2O \xrightarrow{77-130\,^\circ C} [Bi_6O_6](NO_3)_6 \cdot 3H_2O \xrightarrow{400-450\,^\circ C} \alpha\text{-}Bi_2O_3$$

Ион $[Bi_6O_6]^{6+}$ — это дегидратированная форма иона $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ (с. 536). Обработка пентагидрата соединением N_2O_4 дает аддукт, который разлагается при нагревании до оксид-нитратов:

$$Bi(NO_3)_3 \cdot N_2O_4 \xrightarrow{200\,^\circ C} Bi_2O(NO_3)_4 \xrightarrow{415\,^\circ C} Bi_4O_5(NO_3)_2$$

N_2O_5 также приводит к образованию аддукта 1 : 1, структуру которого можно представить в виде $[NO_2]^+[Bi(NO_3)_4]^-$. Висмут реагирует с NO_2 в диметилсульфоксиде с образованием сольвата $Bi(NO_3)_3 \cdot 3Me_2SO$, тогда как сурьма дает основную соль $SbO(NO_3) \cdot Me_2SO$. $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ растворяется в воде с образованием комплексных полимерных оксокатионов типа $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ (с. 536).

Первый устойчивый арсазен (темно-красный ArN(H)As=NAr, т. пл. 173 °C, Ar=$C_6H_2Bu^t_3$-2,4,6) и его оранжевый P-аналог (т. пл. 203 °C) были получены обработкой $AsCl_3$ (или PCl_3) с помощью Li[NHAr]; рентгеноструктурное исследование показало, что длина связи As–N составляет 0,175 нм, связи As=N 0,171 нм, а угол N–As–N равен 98,9° (ср. с 0,163 нм, 0,157 нм и 0,1038° для системы N–P=N) [130]. Первый 2-координированный иминоарсин (содержащий двойную связь As=N) был получен реакцией AsH_3 с O-нитрозобис(трифторметил)гидроксиламином при комнатной температуре; он был выделен в виде летучего твердого вещества белого цвета при –86 °C [131]:

$$AsH_3 + (CF_3)_2NONO \longrightarrow (CF_3)_2NON{=}AsH + H_2O$$

Описания многочисленных веществ, содержащих связи Sb–N и Bi–N, также начинают появляться в литературе, например:

а) *цикло*-трифосфазен, в котором один атом заменен на атом Sb $\overline{NPX_2NPX_2NSb}(OOCMe)_2$, был получен в виде чувствительного к действию влаги твердого вещества белого цвета, причем 4-координированный атом Sb имеет окружение в виде псевдо-тригональной бипирамиды с неподеленной парой электронов в плоскости N_2Sb [132];

б) азастибакубановое кластерное соединение $(MeNSbCl_3)_4$, которое было получено с хорошим выходом в виде светло-желтых кристаллов при реакции $SbCl_5$ с $MeNR_2$ (R = $SiMe_3$) в стехиометрическом соотношении [133];

в) амид висмута $Bi(NPh_2)_3$; рентгеноструктурные исследования оранжевых кристаллов показали, что Bi имеет пирамидальную координацию, длина связи Bi–N равна 0,220 нм (средн.), а угол N–Bi–N равен 97° (средн.) [134].

13.3.8. Металлоорганические соединения [2, 6, 15, 16, 135–139]

Все три элемента образуют широкий спектр металлоорганических соединений как в степени окисления +3, так и +5; причем, как правило, соединения As более устойчивы, а соединения Bi менее устойчивы, чем их Sb-аналоги. Например, средние значения энергии диссоциации связи $\bar{D}$(M – Me) (кДж · моль$^{-1}$) составляют 238 для $AsMe_3$, 224 для $SbMe_3$ и 140 для $BiMe_3$. Для аналогичных соединений MPh_3 эти значения равны 280, 267 и 200 кДж · моль$^{-1}$ соответственно, что еще раз подтверждает тот факт, что связь M–C становится слабее в ряду As > Sb > Bi. Сравнение с фосфорорганическими соединениями (с. 504) также вполне уместно. В большинстве соединений «металлы» 3-, 4-, 5- или 6-координационны, хотя известно несколько соединений с кратными связями, в которых «металлы» имеют КЧ 2. Поскольку число изученных соединений очень велико, в данном разделе обсуждаются только некоторые наиболее характерные типы структур.

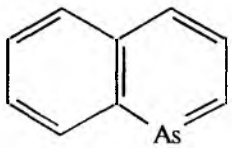
Органические производные As^{III}

Первое 1-координационное органическое соединение мышьяка(III) RC≡As (R = 2,5,6-три(*трет*-бутил)фенил) было получено в 1986 г. в виде светло-желтых кристаллов с температурой плавления 114 °C [7].

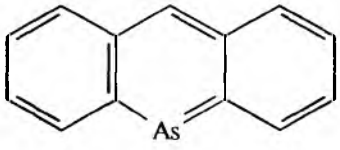
Некоторые примеры 2-координационных мышьяк-органических соединений (As^{III}) следующие:



Арсабензол

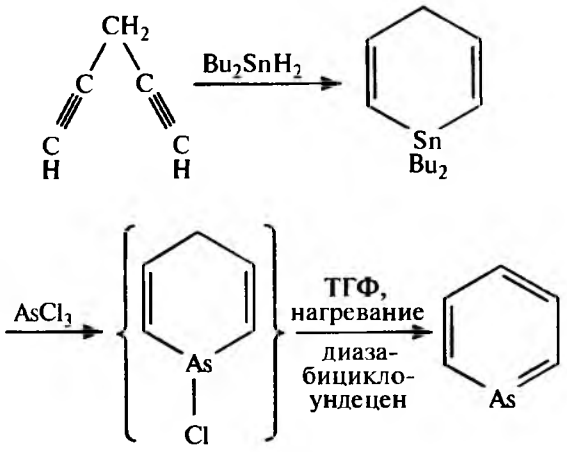


1-Арсанафталин



9-Арсаантрацен

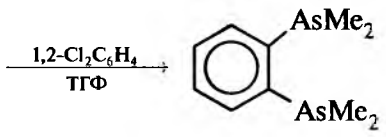
Первым полученным соединением такого типа было неустойчивое вещество глубокого желтого цвета 9-арсаантрацен [140], однако в настоящее время стало возможным и получение термически устойчивого бесцветного арсабензола (арсенина); основной путь его получения — из 1,4-пентадиина [141]:



AsC_5H_5 отчасти чувствителен к действию воздуха, но его можно перегонять; он устойчив к гидролизу слабой кислотой или основанием. При использовании такого же синтетического пути из PBr_3 был получен PC_5H_5 в виде бесцветной летучей жидкости (с. 506); $SbCl_3$ дает SbC_5H_5 в виде нерастворимого, хотя и весьма лабильного вещества, которое быстро полимеризуется при комнатной температуре; из $BiCl_3$ получается BiC_5H_5, который можно обнаружить только спектроскопическими методами с использованием химических ловушек [141, 142]. Арсанафталин — это чувствительное к действию воздуха желтое маслоподобное вещество [143]. Известны также комплексы некоторых из этих гетероциклов, например: $[Cr(\eta^6\text{-}C_5H_5As)_2]$ [144], $[Mo(\eta^6\text{-}C_5H_5As)(CO)_3]$ [145] и $[Fe(\eta^5\text{-}C_4H_4As)_2]$, т.е. диарсаферроцен [146].

Большинство мышьяк(III)органических соединений легко получается стандартными методами (с. 464), такими как обработка $AsCl_3$ реактивами Гриньяра, литийорганическими реактивами, алюминийорганическими соединениями или алкилгалогенидами натрия (реакция Вюрца). As_2O_3 может быть также использован в качестве исходного вещества, как показано на схеме на с. 553. AsR_3 и $AsAr_3$ широко используются в качестве лигандов в координационной химии [6]. Типичные примеры — четыре соединения $AsMe_{3-n}Ph_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Полидентатные лиганды также широко изучались, особенно хелатообразующий лиганд «*о*-фениленбис(диметиларсин)», т.е. 1,2-бис(диметиларсено)бензол, который может быть получен из какодиловой кислоты (диметиларсиновой кислоты) $Me_2AsO(OH)$ (ее саму получают, как показано на схеме на с. 553):

$$Me_2AsO(OH) \xrightarrow{Zn,\ HCl} Me_2AsH \xrightarrow{Na,\ ТГФ} NaAsMe_2$$



Комплексы арсина особенно устойчивы в случае металлов класса *b* (мягких кислот Льюиса), т.е. Rh, Pd и Pt, и такие комплексы нашли важное применение в промышленности для гидрирования или гидроформилирования алкенов, олигомеризации изопрена, карбонилирования α-олефинов и т.д.

Галогеноарсины R_2AsX и дигалогеноарсины $RAsX_2$ лучше всего получать восстановлением соответствующих арсиновых кислот $R_2AsO(OH)$ или арсоновой кислоты $RAsO(OH)_2$ действием SO_2 в присутствии HCl или HBr и следовых количеств KI. Собственно восстановителем служит I^-, а образующийся I_2 в свою очередь восстанавливается с помощью SO_2. Фтороарсины лучше всего получать реакцией обмена хлорпроизводного с фторидом металла, например AgF. Интересен тот факт, что в соединении Ph_3AsI_2 рентгеноструктурный анализ показал присутствие 4-координированного атома As и практически линейной группы As–I–I с длиной связи As–I 0,264 нм, связи I–I 0,3005 нм и углом As–I–I 174,8° [147].

При гидролизе R_2AsX образуются арсинистые кислоты R_2AsOH или их ангидриды $(R_2As)_2O$. В альтернативном методе применяют реактив Гриньяра и As_2O_3; например, PhMgBr позволяет получить $(Ph_2As)_2O$. При гидролизе $RAsX_2$ образуются либо арсонистые кислоты $RAs(OH)_2$, либо их ангидриды $(RAsO)_n$. Последние являются не арсенозо-соединениями RAs=O, аналогичными нитрозо-соединениям (с. 416), а полимерами. Действительно, все эти соединения As^{III} содержат пирамидальный 3-координированный As, как и соединения, формально содержащие As^I, т.е. $(RAs)_n$ (они обсуждались на с. 544). Был также получен ряд соединений мышьяка(I) с КЧ 3 и плоской координацией атома As; они обсуждаются на с. 554.

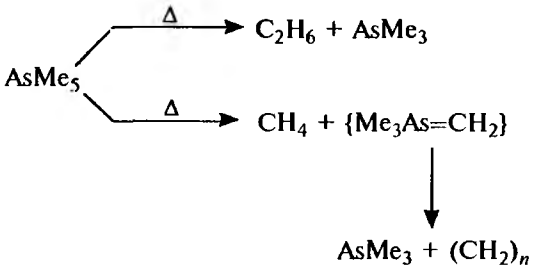
Органические производные As^V

Среди соединений As^V следует отметить ряд $R_{5-n}AsX_n$ ($n = 0$–5), где R — алкильный или арильный заместитель. Так, $AsPh_5$ (т. пл. 150 °C) может быть получен

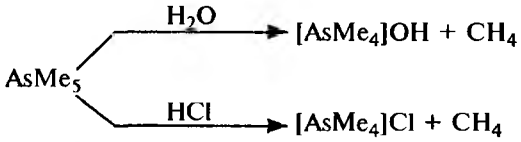
прямым взаимодействием LiPh с $[AsPh_4]I$, Ph_3AsCl_2 или с $Ph_3As{=}O$. Подобным образом был получен $AsMe_5$ — бесцветная подвижная летучая жидкость (т. пл. –6 °C) [148]:

$$Me_3AsCl_2 \xrightarrow[(-LiCl)]{LiMe} [AsMe_4]Cl \xrightarrow[(-LiCl)]{LiMe} AsM_5$$

Реакция проводится в Me_2O при –60 °C, чтобы избежать образования илида $Me_3As{=}CH_2$ (т. пл. 35 °C) путем отщепления CH_4. $AsMe_5$ разлагается при температуре выше 100 °C по одному из следующих путей:



Он устойчив на воздухе и медленно гидролизуется:



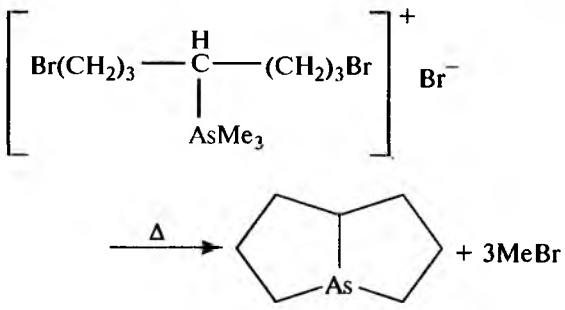
Арильные аналоги намного более устойчивы.

Из четвертичных соединений арсония особенно важны метилтриарильные производные, так как они служат предшественниками илидов арсония, например:

$$[Ph_3AsMe]Br + NaNH_2 \xrightarrow{ТГФ}$$

$$Ph_3As{=}CH_2 \text{ (т. пл. 74 °C)} + NaBr + NH_3$$

Такие илиды неустойчивы и реагируют с карбонильными соединениями с образованием как продукта реакции Виттига (с. 506), так и $AsPh_3$ и эпоксида. Однако эта чрезвычайно высокая реакционная способность иногда является преимуществом, так как илиды As часто реагируют с карбонильными соединениями, которые не взаимодействуют с илидами фосфора. Замещенные четвертичные арсониевые соединения также служат удобным источником органических гетероциклических арсанов; например, термолиз бромида 4-(1,7-дибромгептил)триметиларсония дает 1-арсабицикло-[3.3.0]октан:



Арсоновые кислоты $RAsO(OH)_2$ — одни из наиболее важных мышьякорганических соединений. Алкиларсоновые кислоты в основном получают реакцией Мейера, в которой щелочной раствор As_2O_3 нагревают с алкилгалогенидом:

$$As(ONa)_3 + RX \xrightarrow{\text{нагревание}} NaX + RAsO(ONa)_2$$

$$\xrightarrow{\text{подкисление}} RAsO(OH)_2$$

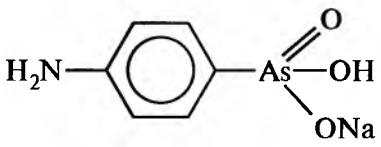
Ариларсоновые кислоты могут быть получены из соли диазония реакцией Барта:

$$As(ONa)_3 + ArN_2X \longrightarrow NaX + N_2 + ArAsO(ONa)_2$$

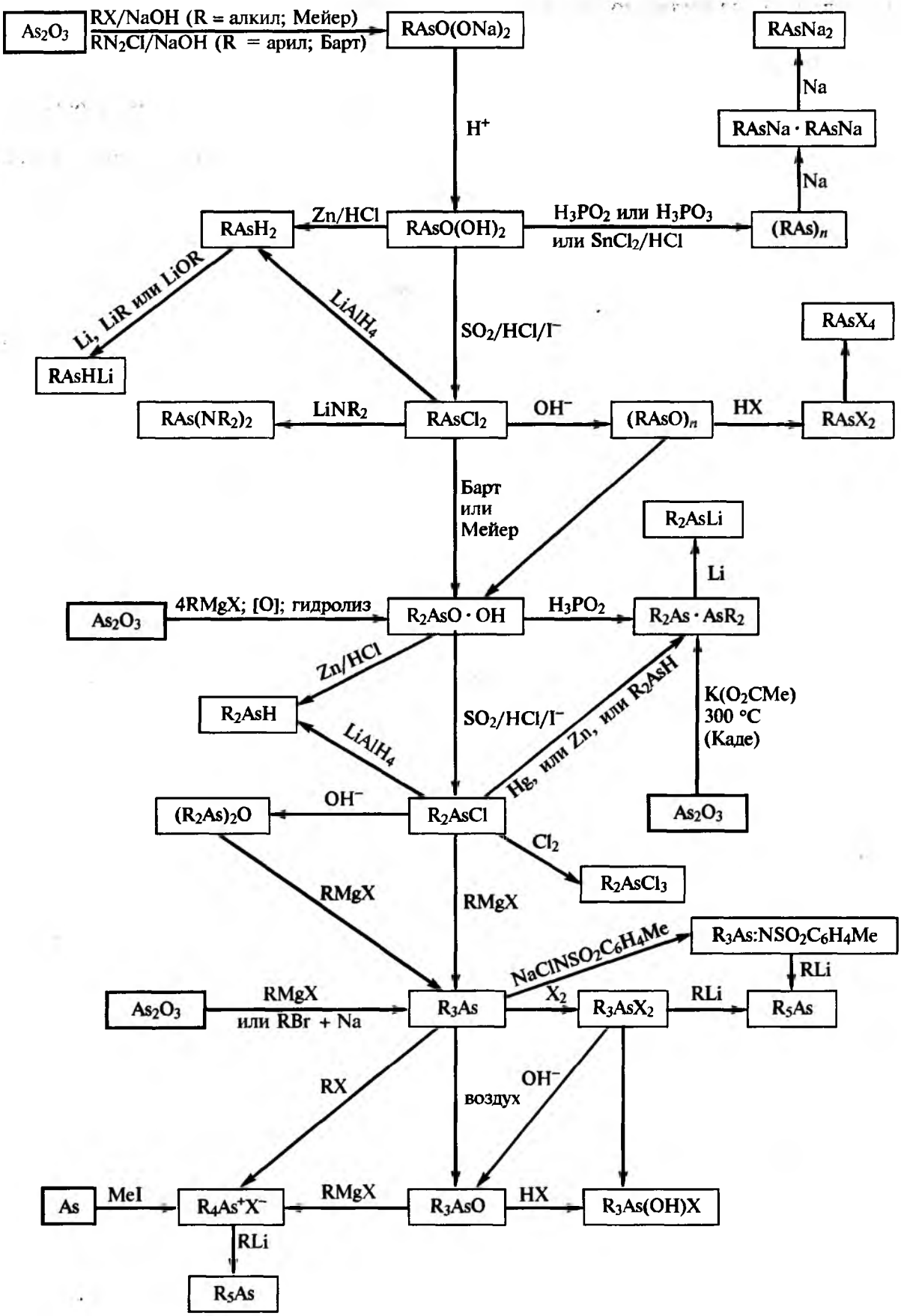
Подобные реакции алкил- или ариларсонитов приводят к образованию арсиновых кислот $R_2AsO(OH)$ и $Ar_2AsO(OH)$. Арсиноксиды получаются при щелочном гидролизе R_3AsX_2 (или Ar_3AsX_2) или окислением третичного арсина действием $KMnO_4$, H_2O_2 или I_2.

Физиологическое действие мышьяксодержащих соединений

В целом производные As^{III} более токсичны, чем производые As^{V}. Использование мышьяксодержащих органических веществ в медицине берет начало с 1905 г., когда Г. Томас открыл тот факт, что «атоксил» (впервые его получил А. Бешан в 1863 г.) способен вылечивать экспериментальный трипаносомоз (т.е. сонную болезнь). В 1907 г. П. Эрлих и А. Бертхейм показали, что «атоксил» на самом деле является 4-аминофенилгидроарсонатом натрия:



Эта область систематически развивалась, особенно когда оказалось, что некоторые мышьяксодержащие вещества эффективны против сифилиса. В настоящее время такое их применение устарело,



Способы получения мышьякорганических соединений [137]

но мышьяксодержащие вещества до сих пор используются против амебной дизентерии и являются необходимыми для лечения последних нейрологических стадий африканского трипаносомоза.

Сурьмаорганические и висмуторганические соединения

Сурьмаорганические и висмуторганические соединения близко родственны мышьякорганическим соединениям, но они не так хорошо изучены. Препаративные пути для их получения подобны, поэтому достаточно выбрать несколько соединений для комментария или сравнения. MR_3 (и MAr_3) — бесцветные летучие жидкости или твердые вещества, имеющие, как и следовало ожидать, пирамидальное строение молекул. Некоторые свойства приведены в табл. 13.13. Как и предполагалось (с. 191), третичные стибины — намного более слабые лиганды, чем фосфины или арсины [6]. Третичные висмутины еще слабее: среди немногих координационных комплексов, о которых сообщалось в литературе, можно назвать следующие: $[Ag(BiPh_3)]ClO_4$, $Ph_3BiNbCl_5$ и $Ph_3BiM(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W).

Описано интересное 3-координационное сурьмаорганическое соединение, которое является первым примером тригонально-плоского окружения Sb^I [149]. Стибиниденовый комплекс $[PhSb\cdot\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ был выделен в виде блестящих золотистых металлоподобных кристаллов (т. пл. 128 °C) при проведении реакции, катализируемой краун-эфирами:

$$[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2MnSbPhI_2] + [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2]\cdot ТГФ \xrightarrow[18\text{-краун-}6]{K,\ ТГФ} [PhSb\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2] + 2KI + \ldots$$

Структура показана на рис. 13.28,*а*: значения валентных углов и межатомных расстояний показывают, что мостиковая группа $\{PhSb^I\}$, по-видимому, стабилизирована π-взаимодействиями между Sb и Mn. Такой же путь ведет к образованию 3-координационных плоских органических арсинидиновых комплексов, которые также можно получить в результате такой последовательности реакций:

$$[Cr(CO)_6] \xrightarrow{PhAsH_2} [Cr(CO)_5(AsPhH_2)] \text{ (желтый)}$$

$$\xrightarrow{LiBu} [Cr(CO)_5(AsPhLi_2)] \text{ (оранжевый)}$$

$$\xrightarrow{цикло\text{-}C_6H_{11}NCl_2} [\{Cr(CO)_5\}_2AsPh]$$

(темно-фиолетовый, т. пл. 104 °C)

Хлорпроизводное $[ClAs\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ (блестящие черные кристаллы, т. пл. 124 °C) теперь можно получить намного проще прямым взаимодействием $AsCl_3$ с $[Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)]\cdot ТГФ$ [150].

Галогеностибины R_2SbX и дигалогеностибины $RSbX_2$ (R = алкил, арил) можно получить стандартными методами. Первые гидролизуются до соответствующих ковалентных молекулярных оксидов $(R_2Sb)_2O$, тогда как $RSbX_2$ переходят в высокополимерные «стибозо»-соединения $(RSbO)_n$. Стибоновые кислоты $RSbO(OH)_2$ и стибиновые кислоты $R_2SbO(OH)$ отличаются по строению от фосфоновых и фосфиновых кислот (с. 477) или арсоновых и арсиновых кислот (с. 551), так как являются высокомолекулярными веществами с неизвестной структурой. Вероятно, их лучше всего рассматривать как гидроксид-оксиды сурьмаорганических катионов Sb^V. Действительно, вся химия металлоорганических соединений Sb демонстрирует ее склонность к увеличению координационного числа посредством димеризации или полимеризации. Так, Ph_2SbF состоит из бесконечных цепей из псевдо-тригонально-бипирамидальных субъединиц, соединенных мостиками из атомов F, как показано на рис. 13.29 [151]. Соединение нельзя получить обычными методами фторирования Ph_2SbCl или фенилирования SbF_3, но можно получить в виде белого устойчивого на воздухе кристаллического твердого вещества (т пл. 154 °C) посредством следующей серии превращений:

$$PhSiCl_3 \xrightarrow[(безводн.)]{SbF_3,\ 80\ °C} PhSiF_3 \xrightarrow{NH_4F(aq)} [NH_4]_2[PhSiF_5] \xrightarrow{SbF_3(aq)} Ph_2SbF$$

Таблица 13.13. Некоторые физические свойства MMe_3 и MPh_3

Свойство	$AsMe_3$	$SbMe_3$	$BiMe_3$	$AsPh_3$	$SbPh_3$	$BiPh_3$
Т. пл., °C	−87	−62	−86	61	55	78
Т. кип., °C	50	80	109	–	–	–
Угол связи у атома M	96°	–	97°	102°	–	94°
Средняя энергия связи M–C, кДж·моль$^{-1}$	229	215	143	267	244	177

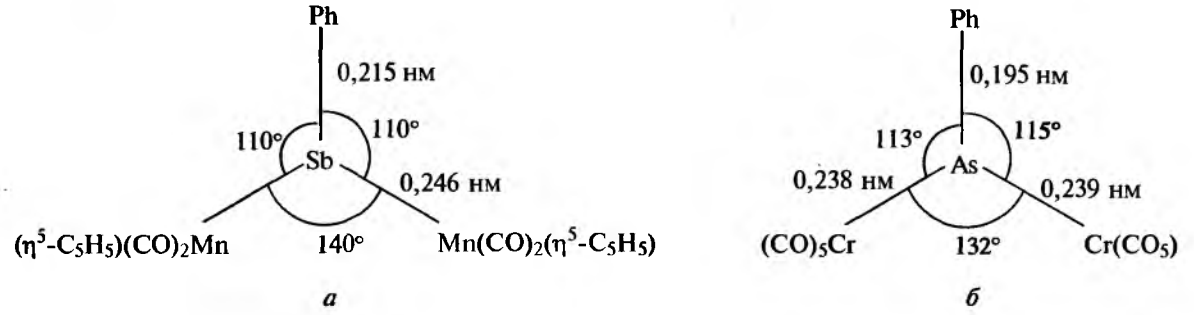


Рис. 13.28. Плоские структуры $[PhSb\{Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)\}_2]$ (*а*) и $[PhAs\{Cr(CO)_5\}_2]$ (*б*). Обратите внимание на относительно короткие связи Sb–Mn и As–Cr

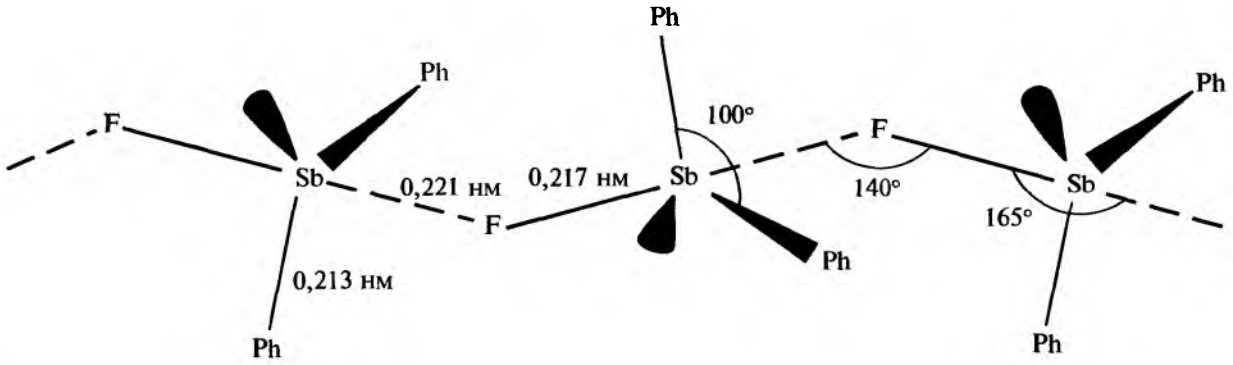
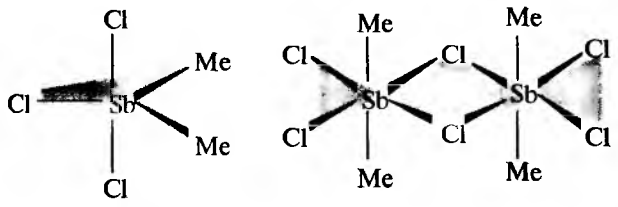


Рис. 13.29. Структура Ph_2SbF_2, демонстрирующая полимерные цепи из псевдо-тригонально-бипирамидальных единиц, сочлененных апикальными вершинами $\{Ph_2FSb\cdots F\}$

В растворах (в CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_6) Me_2SbCl_3 мономерен с экваториальными метильными группами (C_{2v}), а в твердом состоянии образует димеры, соединенные мостиками из атомов Cl с метильными группами в *транс*-положении (D_{2h}) [152]:



Подобная структура с мостиками Cl была установлена методом рентгеноструктурного анализа для Ph_2SbCl_3 [153].

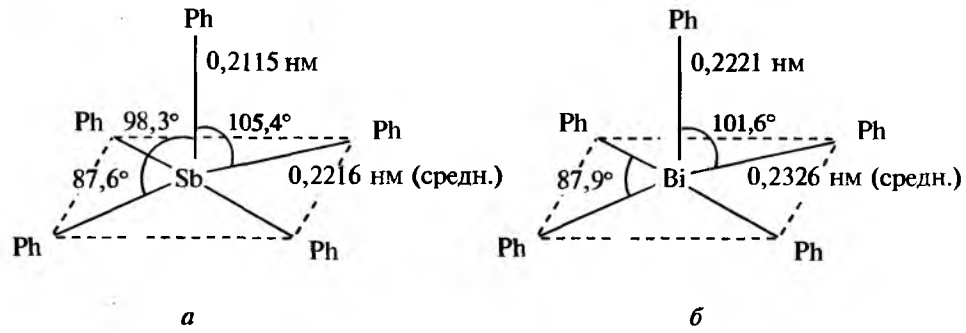
Пентафенилсурьма $SbPh_5$ (т. пл. 171 °C) привлекла большое внимание как первый известный пример молекулы элемента основной группы с 10 валентными электронами, которая имеет геометрию квадратной пирамиды, а не обычную в этих случаях тригонально-бипирамидальную структуру (какая была обнаружена в PPh_5 и $AsPh_5$) [154, 155]. Теперь известно, что $BiPh_5$ имеет геометрию квадратной пирамиды (см. ниже), как и *анион* $InCl_5^{2-}$ (с. 227). $SbPh_5$ удобнее всего получать в виде бесцветных кристаллов из $SbPh_3$ путем хлорирования с образованием Ph_3SbCl_2, а затем реакцией последнего с LiPh:

$$Ph_3SbCl_2 + 3LiPh \longrightarrow 2LiCl + Li[SbPh_6]$$

$$\xrightarrow{H_2O} LiOH + C_6H_6 + SbPh_5$$

Структура, показанная на рис. 13.30,*а*, основана на слегка искаженной квадратно-пирамидальной координации атома Sb (C_{2v} вместо C_{4v}), причем углы $C_{верш}$–Sb–$C_{осн}$ равны 98,3° и 105,4° [155]. По данным колебательной спектроскопии можно предположить, что молекула сохраняет квадратно-пирамидальную структуру даже в растворе, так что это строение не является лишь следствием сил, действующих при упаковке кристалла. Циклопропильный аналог желтого цвета $Sb(C_3H_5)_5$, по-видимому, имеет ту же геометрию [156], тогда как сольват $SbPh_5 \cdot {}^1/_2C_6H_{12}$ и *п*-толильное производное $Sb(4\text{-}MeC_6H_4)_5$ имеют практически неискаженные структуры тригональных бипирамид [157].

$BiPh_5$ — еще более замечательное соединение. Оно не только состоит из квадратно-пирамидальных молекул (рис. 13.30,*б*), но еще и ярко окрашенно. Его можно получить в виде фиолетовых кристаллов прямым взаимодействием Ph_3BiCl_2 с двумя молями LiPh в эфире при –75 °C [158]. Цвет



а *б*

Рис. 13.30. Геометрия молекулы $SbPh_5$ — слегка искаженная квадратная пирамида [155] (*а*). Похожие результаты получены при –96 °С для $BiPh_5$ — несколько более правильная квадратная пирамида [159] (*б*)

сохраняется в растворе и обусловлен слабой широкой полосой поглощения в зелено-желтой области ($\lambda_{max} = 532$ нм, $\lg \varepsilon = 2{,}4$) [159]. Замещение в фенильном кольце меняет цвет и также может изменить структуру, например [160]: $[BiPh_3(2\text{-}FC_6H_4)_2]$ имеет структуру квадратной пирамиды, *о*-фторфенильные группы расположены в основании в *транс*-положении, кристаллы имеют фиолетовый цвет, но раствор — красноватый; тогда как $[Bi(4\text{-}MeC_6H_4)_3 \cdot (2\text{-}FC_6H_4)_2]$ имеет геометрию тригональной бипирамиды с аксиальными фторфенильными группами; он образует желтые кристаллы, но растворы опять же красноватые. Структуры и цвет интерпретированы на базе релятивистских эффектов, которые понижают энергию НСМО (нижней свободной молекулярной орбитали) a_1 в структуре C_{4v} [161].

Пентаметильное соединение $SbMe_5$ удивительно устойчиво, если учесть трудность получения $AsMe_5$ и $BiMe_5$; оно плавится при –19 °С и кипит при 127 °С, не воспламеняется на воздухе, хотя быстро окисляется и гидролизуется водой. Оно напоминает $SbPh_5$ взаимодействием с LiMe (LiPh) с образованием $Li^+[SbR_6]^-$ и реакцией с BPh_3, которая приводит к $[SbR_4]^+[RBPh_3]^-$.

Органические соединения висмута(V) в основном такие же, как и их мышьяковые и сурьмяные аналоги, но они менее устойчивы и их известно не так много; например, $[BiR_4]X$ и R_3BiX_2 известны, а R_2BiX_3 или $RBiX_4$ — нет, тогда как для P, As и Sb известны все четыре класса соединений. Точно так же не известно ни одного соединения пентаалкилвисмута, хотя, как отмечалось выше, были получены $BiPh_5$ и его производные. $BiPh_5$ самопроизвольно разлагается в течение нескольких дней при комнатной температуре и легко реагирует с HX, X_2 или даже BPh_3, при этом отщепляется один фенильный заместитель и образуются четвертичные соединения висмута $[BiPh_4]X$ и $[BiPh_4][BPh_4]$; последнее соединение (т. пл. 228 °С) — наиболее устойчивая из известных на сегодняшний день солей висмутония.

Литература

1 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, Chap. 3, pp. 91–119, Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956.
2 *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., Vol. 3, Wiley, New York, 1992; Arsenic and arsenic alloys (pp. 624–633); Arsenic compounds (pp. 633–659); Antimony and antimony alloys (pp. 367–381); Antimony compounds (pp. 382–412); Bismuth and bismuth alloys (Vol. 4, 1992, pp. 237–245); Bismuth compounds (pp. 246–270).
3 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
4 J. Donohue, *The Structure of The Elements*, Wiley, 1974, 436 pp.
5 H.G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 33–51 (1981).
6 C.A. McAuliffe (ed.), *Transiton Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973, 428 pp.
7 G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 264 (1986).
8 B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **20**, 197–198 (1981).
9 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1529–1530 (1988).
10 N.W. Alcock, M. Ravindran, G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063–1065 (1989).
11 P.K. Bharadwaj, A.M. Lee, S. Mandal, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **47**, 1799–1803 (1994).
12 C.A. Stewart, J.C. Calabrese, A.J. Arduengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3397–3398 (1985).
13 J.L. Vidal, *Inorg. Chem.*, **20**, 243–249 (1981).
14 J.L. Vidal, J.M. Troup, *J. Organometallic Chem.*, **213**, 351–363 (1981).
15 C.A. McAuliffe, A.G. Mackie, *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Ellis Horwood, Chichester, 1990, 350 pp.
16 J.D. Smith, Chap. 21 in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, pp. 547–683, Pergamon Press, Oxford, 1973.
17 F. Hulliger, *Struct. Bond.*, **4**, 83–229 (1968). (Исчерпывающий обзор с 532 ссылками.)
18 R. Minkwitz, A. Kornath, W. Sawodny, H. Härtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 753–756 (1994).
19 S. Nagase, S. Susuki, T. Kurakake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1724–1726 (1990).
20 D.S. Payne, Chap. 8 in T.C. Waddington (ed.), *Nonaqueous Solvent Systems*, pp. 301–325, Academic Press, London, 1965.
21 E.C. Baughan, Chap. 5 in J.J. Lagowski (ed.), *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 4, pp. 129–165, Academic Press, London, 1976.

22 K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 377–378 (1976).
23 J. Köhler, A. Simon, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575**, 55–60 (1989).
24 T.K. Davies, K.C. Moss, *J. Chem. Soc.*, (A), 1054–108 (1970).
25 A.J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1376–1377 (1971).
26 R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **596**, 93–98 (1991).
27 R. Minkwitz, H. Prenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548**, 103–107 (1987).
28 T. Klapötke, J. Passmore, E.G. Awere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1426–1427 (1988).
29 J.G. Ballard, T. Birchall, D.R. Slim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 62–65 (1979) (и ссылки из этой статьи).
30 A. Hershaft, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **2**, 979–985 (1963).
31 E.V. Dikarev, B.A. Popovkin, A.V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 118–122 (1992).
32 R.M. Friedman, J.D. Corbett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 422–423 (1971).
33 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. Т. 2, сс. 648–652, 657–662. — М.: Мир, 1987.
34 G.R. Willey, M.T. Lakin, M. Ravindran, N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 271–272 (1991).
35 E. Hough, D.G. Nicholson, A.K. Vasudevan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 427–430 (1987).
36 R. Garbe, B. Vollmer, B. Neumuller, J. Pebler, K. Denicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 272–276 (1993).
37 A. Schier, J.M. Wallis, G. Muller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 757–759 (1986).
38 W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, N.C. Norman, *Polyhedron*, **6**, 2031–2033 (1987). См. также W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, G.A. Fisher, C.R. Hockless, N.C. Norman, A.G. Orpen, *Polyhedron*, **10**, 123–126 (1991).
39 W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1172–1174 (1987).
40 U. Müller, H. Sinnino, *ibid.*, **28**, 185–186 (1989).
41 C.A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1241–1242 (1988).
42 M.G.B. Drew, P.P.K. Claire, G.R. Willey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 215–218 (1988).
43 S. Pohl, W. Saak, D. Hasse, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 467–468 (1987).
44 S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 825 (1986).
45 S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *ibid.*, **28**, 344–345 (1989).
46 C.J. Camalt, N.C. Norman, L.J. Farrugia, *Polyhedron*, **12**, 2081–2090 (1993).
47 W. Clegg, N.C. Norman, N.L. Pickett, *ibid.*, **12**, 1251–1252 (1993).
48 H. Krautschied, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1559–1564 (1994).
49 E. Shustorovich, P.A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4090–4095 (1979). B.M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, 240 pp.
50 D.E. McKee, N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, **12**, 2738–2740 (1973).
51 G.S.H. Chen, J. Passmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 559 (1973).
52 A.J. Edwards, G.R. Jones, *J. Chem. Soc., A*, 2318–2320 (1971).
53 A.J. Edwards, R.J.C. Sills, *J. Chem. Soc., A*, 942–945 (1971).
54 R.J. Gillesphie, D.R. Slim, J.E. Vekris, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 971–974 (1977).
55 W.A.S. Nandana, J. Passmore, P.S. White, C.-M. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989–1998 (1987).
56 R. Minkwitz, J. Nowicki, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 109–116 (1991).
57 A.J. Edwards, D.R. Slim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 178–179 (1974).
58 D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 391–392 (1988).
59 R.J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 202–209 (1968).
60 G.A. Olah, A.M. White, D.H.O'Brien, *Chem. Rev.*, **70**, 561–591 (1970).
61 G.A. Olah, G. K.S. Prakash, J. Sommer, *Science*, **206**, 13–20 (1979).
62 G.A. Olah, G. K.S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, 1985, 371 pp.
63 T.A.O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, New York, 1992, 243 pp.
64 G.A. Olah, *Aldrichimica Acta*, **6**, 7–16 (1973).
65 G.A. Olah, D.G. Parker, Y. Yoneda, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 909–931 (1978). См. также Chapters 1 and 7 in G.A. Olah, G.K.S. Prakash, R.E. Williams, L.D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, 1987, 311 pp.
66 G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **34**, 1393–1405. (Nobel Lecture.)
67 K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **15**, 766–767 (1976).
68 Я.П. Куценко, *Кристаллография*, **24**, 608–610 (1979).
69 M. Hall, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134–1135 (1979).
70 A.L. Rheingold, A.G. Landers, P. Dahlstrom, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 143–144 (1979).
71 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 1722–1727 (1974).
72 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 2508–2510 (1974).
73 W. Haase, *Acta Cryst.*, **B30**, 2465–2469 (1974).
74 W. Haase, *Chem. Ber.*, **107**, 1009–1018 (1974).
75 B. Sundvall, *Inorg. Chem.*, **22**, 1906–1912 (1983).
76 R. Hoppe, R. Hübenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **576**, 159–178 (1989).
77 M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1446–1454 (1993).
78 M. Bortz, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **612**, 113–117 (1992).
79 A.K. Brisdon, R.A. Gomme, J.S. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2725–2730 (1986).
80 M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 214 (1977).
81 C. Greaves, S. M.A. Katib, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1828–1829 (1987).
82 H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc.* (A), 1800–1803 (1970); 1737–1738 (1973).
83 B.H. Christian, R.J. Gillespie, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **20**, 3410–3420 (1981).
84 E.J. Porter, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1347–1349 (1972).
85 A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419**, 176–184 (1976).
86 H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1740–1742 (1973).
87 W. Lauer, M. Becke-Goehring, K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371**, 193–200 (1969).
88 H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter, M.L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 557–558 (1986) (и ссылки из этой статьи).
89 U. Müller et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **557**, 91–97 (1987); **566**, 18–24 (1988); **568**, 49–54 (1989); **609**, 82–88 (1992).

90 T.J. Bastow, H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 959–961 (1977).

91 T.J. Bastow, H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1739–1740 (1973).

92 C.H.E. Belin, M.M. Charbonnel, *Inorg. Chem.*, **21**, 2504–2506 (1982).

93 W.S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **561**, 139–148 (1988). См. также сс. 149–156 о получаемых подобным образом $Cs_3SB_5S_9$ и $Cs_3SB_5Se_9$.

94 M. di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron*, **5**, 945–950 (1986).

95 G. Cordier, R. Cook, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **19**, 324–325 (1980).

96 M.J. Begley, D.B. Sowerby, I. Haiduc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 64–65 (1980).

97 M.D. Poore, D.R. Russel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18–19 (1971).

98 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 215–216 (1982).

99 A.H. Cowley, N.C. Norman, M. Pakulski, D.L. Bricker, D.H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8211–8218 (1995).

100 J. Ellermann, H. Schössner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **13**, 601–602 (1974).

100a M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 991–992 (1985).

101 P.S. Elmes, B.O. West, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 279–291 (1968).

102 B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 948–949 (1969).

103 P.S. Elmes, P. Leveret, B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 747–748 (1971).

104 P.S. Elmes, B.M. Gatehouse, D.J. Lloyd, B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953–954 (1974).

105 O.J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **30**, 850–852 (1991). О первом примере лиганда октагапто-*цикло*-As_8^{8-} в ярко-красном комплексе $[Rb(crypt)]^+_2[Rb\{Nb^VAs_8\}]^{2-}$ (Nb–As 0,261–0,269 нм, As–As 0,243 нм, угол AsAsAs 93,7°) см. в H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 353–354 (1986).

106 A.S. Foust, M.F. Foster, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5631–5633, 5633–5635 (1969).

107 A.S. Foust, C.F. Campana, J.D. Sinclair, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3047–3054 (1979).

108 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **37**, L543–L544 (1979).

109 C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Palyi, L. Markó, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **18**, 3054–3059 (1979).

110 M. di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 676–677 (1978).

111 M. di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1757–1763 (1979).

112 F. Fabbrizzi, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **36**, L407–L408 (1979).

113 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3219–3224 (1976).

114 O.J. Scherer et al., in R. Steudel (ed.), *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 193–208.

115 K.H. Whitmire, in H.W. Roesky (ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 503–541.

116 A.S. Foust, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7337–7341 (1970).

117 W. Schmettow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **16**, 857 (1977).

118 J.D. Corbett, D.G. Adolphson, D.J. Merriman, P.A. Edwards, F.J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6267–6268 (1975). S.C. Critchlow, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **23**, 770–774 (1994); в данной статье также описаны синтез и структура $[K(crypt)]^+_2[Sb_4]^{2-}$, содержащая плоско-квадратный анион $[Sb_4]^{2-}$ с длиной связи Sb–Sb 0,275 нм.

119 H.G. von Schnering, D. Fenske, W. Honle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **18**, 679 (1979).

120 C.H.E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6036–6040 (1980).

121 U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 91–93 (1992).

122 R.C. Haushalter, B.W. Eichhorn, A.L. Rheingold, S.J. Gibb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1027–1028 (1988).

123 V. Angilella, H. Mercia, C. Belin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1654–1655 (1989).

124 R.C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 196–197 (1987).

125 C. Belin, H. Mercier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 190–191 (1987).

126 J.D. Corbett, *Prog. Inorg. Chem.*, **21**, 129–158 (1976).

127 B. Krebs, M. Hucke, C.J. Brendel, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **21**, 445–446 (1982).

128 J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **7**, 198–208 (1968).

129 R.C. Burns, R.J. Gillespie, Woon-Chung Luk, *Inorg. Chem.*, **17**, 3596–3604 (1978).

130 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A.K. Rai, H.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1633–1634 (1986).

131 H.G. Ang, F.K. Lee, *Polyhedron*, **8**, 1461–1462 (1989).

132 S.K. Pandey, R. Hasselbring, A. Steiner, D. Stalke, H.W. Roesky, *Polyhedron*, **12**, 2941–2945 (1993).

133 W. Neubert, H. Pritzkow, H.P. Latscha, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 287–288 (1988).

134 W. Clegg, N.A. Compton, R.J. Errington, N.C. Norman, N. Wishart, *Polyhedron*, **8**, 1579–1580 (1989).

135 G.E. Coates, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Vol. 1, *The Main Group Elements*, 3rd edn., pp. 510–544, Methuen, London, 1967.

136 B.J. Aylett, *Organometallic Compounds*, 4th edn., Vol. 1, *The Main Group Elements*, Part 2, pp. 387–521, Chapman & Hall, London, 1979.

137 G.E. Coates, M. L.H. Green, P. Powell, K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, pp. 143–149, Methuen, London, 1968.

138 F.G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of P, As, Sb and Bi*, 2nd edn., Wiley, New York, 1970, 716 pp.

139 S. Patai (ed.), *The Chemistry of Organic As, Sb and Bi Compounds*, Wiley, Chichester, 1994, 962 pp.

140 P. Juzi, K. Deuchert, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **8**, 991 (1969). H. Vermeer, F. Bickelhaupt, *ibid*, 992.

141 A.J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3293–3295 (1971).

142 A.J. Ashe, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 153–157 (1978).

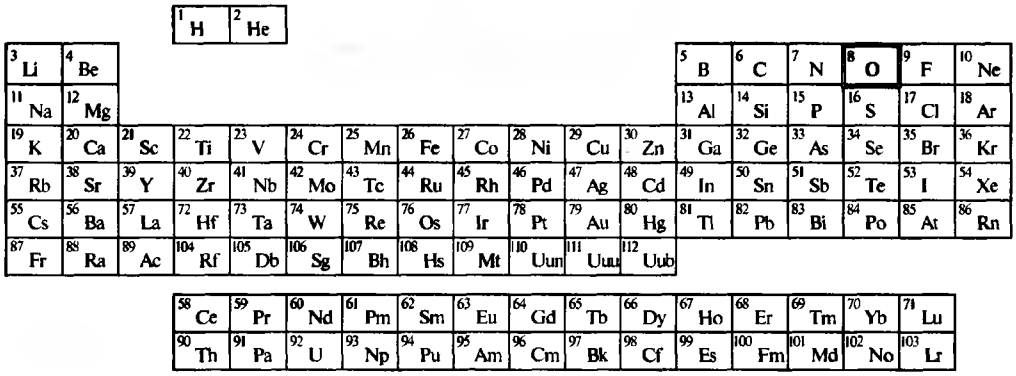
143 A.J. Ashe, D.L. Bellville, H.S. Friedman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 880–881 (1979).

144 C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A.J. Ashe, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **25**, 571–572 (1986).

145 A.J. Ashe, J.C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8099–8100 (1977).

146 A.J. Ashe, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wünsch, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 229–230 (1987) (и ссылки из этой статьи).

147 C.A. McAuliffe, B. Beagley, G.A. Gott, A.G. Mackie, P.M. MacRory, R.G. Pritchard, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 264–265 (1987).
148 K.-H. Mitschke, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **106**, 3645–3551 (1973).
149 J. von Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 843–844 (1978).
150 J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **17**, 844–845 (1978).
151 S.P. Bone, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1430–1433 (1979).
152 N. Bertazzi, T.C. Gibb, N.N. Greenwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1153–1157 (1976); K. Dehnicke, H.G. Nadler, *Chem. Ber.*, **109**, 3034–3038 (1976).
153 J. Bordner, G.O. Doak, J.R. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6763–6765 (1974).
154 P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 3718–3723 (1964).
155 A.L. Beauchamp, M.J. Bennett, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6675–6680 (1968).
156 A.H. Cowley, J.L. Mills, T.M. Loehr, T.V. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2150–2153 (1971).
157 C. Brabant, J. Hubert, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.*, **51**, 2952–2957 (1973).
158 G. Wittig, K. Clauss, *Liebig's Ann. Chem.*, **578**, 136–146 (1952).
159 A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 1180–1182 (1987).
160 A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **29**, 213–215 (1990).
161 B.D. El-Issa, P. Pyykkö, H.M. Zanati, *Inorg. Chem.*, **30**, 2781–2787 (1991).



14 Кислород

14.1. Элемент

14.1.1. Введение

Кислород — самый распространенный химический элемент в земной коре: он присутствует в природе как в виде простого вещества, так и в составе бесчисленных соединений. В атмосфере содержится 23 мас.% кислорода, в литосфере — 46 мас.%, в гидросфере — более 85 мас.% (в океанах ~85,8% кислорода, в чистой воде 88,81%). Как ни удивительно, кислород также наиболее распространенный элемент лунной поверхности, где три из каждых пяти атомов — атомы кислорода (44,6% по массе).

Первооткрывателями кислорода обычно считают К. Шееле и Дж. Пристли, которые обнаружили его независимо друг от друга в 1773–1774 гг., хотя некоторые более ранние исследователи наблюдали свойства кислорода без выделения и подробного описания этого газа [1–4]. Действительно, трудно использовать термин «открытие» в его прямом значении, когда это касается такого вездесущего объекта, как кислород; особенно, если учесть, что, во-первых, результаты экспериментального изучения процессов горения и дыхания интерпретировались с позиции теории флогистона; во-вторых, не существовало общепризнанного мнения о том, что следует считать химическим элементом; в-третьих, разработка атомистической теории Дальтона предстояла в далеком будущем. Более того, в первой половине XVIII в. существовали технические трудности, касающиеся выделения газов и работы с ними, что еще больше запутывает вопрос о приоритете. Таким образом, несомненно, что некоторые исследователи еще раньше получили кислород, не собирая его или считая составной частью «обычного воздуха».

Карл Шееле, аптекарь из Упсалы (Швеция), в период с 1771 по 1773 гг. неоднократно получал кислород прокаливанием KNO_3, $Mg(NO_3)_2$, Ag_2CO_3, HgO и смеси H_3AsO_4 с MnO_2. Он назвал полученный газ «огненным воздухом» и отметил, что он бесцветен, не имеет вкуса и запаха и поддерживает горение лучше, чем обычный воздух. Однако эти результаты не были опубликованы вплоть до 1777 г. по вине нерадивого книгоиздателя.

Классический эксперимент Пристли заключался в прокаливании образца HgO, помещенного под перевернутый цилиндр над жидкой ртутью, и был впервые проведен им 1 августа 1774 г. в Колне (Англия). Пристли сообщил свои результаты А.Л. Лавуазье на обеде в Париже в октябре 1774 г. В 1775 г. Пристли опубликовал результаты своего исследования, после того как доказал, что полученный газ не является оксидом азота.

С помощью остроумного эксперимента Пристли неопровержимо установил, что кислород — особое вещество («дефлогистированный воздух»). Однако только химическая интуиция Лавуазье позволила определить, что это новый элемент, и установить его роль в процессах горения. Открытие Лавуазье привело к ниспровержению теории флогистона и практически легло в основу современной химии [5]. Ошибочно полагая, что новый химический элемент обязательно входит в состав всех кислот, Лавуазье в 1777 г. дал ему имя *oxygéne* («кислород») (от греч. οξυς, *oxys* — острый, кислый, γεινομαι, *geinomai* — рождаю; т.е. порождающий кислоты). Некоторые другие важные даты в химии кислорода приведены в дополнении 14.1.

Дополнение 14.1. Кислород. Некоторые важные даты

XV в.	Леонардо да Винчи считал, что воздух состоит из нескольких составных частей, одна из которых поддерживает горение.
1773–1774	К. Шееле и Дж. Пристли независимо друг от друга открыли кислород, получили его различными способами, изучили его свойства.
1775–1777	А.Л. Лавуазье установил, что кислород — новый химический элемент, разработал современную теорию горения, опроверг теорию флогистона.
1777	А.Л. Лавуазье присвоил элементу имя *oxygene* (рождающий кислоты, кислород).
1781	Г. Кавендиш установил состав воды как соединения кислорода с водородом.
1800	У. Николсон и А. Карлайл провели электролитическое разложение воды на водород и кислород, а затем синтез воды взаимодействием водорода и кислорода (со взрывом).
1818	Л. Тенар впервые получил пероксид водорода.
1840	Х. Шёнбейн обнаружил озон и дал ему название (по запаху).
1848	М. Фарадей обнаружил парамагнитные свойства кислорода, позднее приписанные триплетному основному состоянию $^3\Sigma_g^-$ (Р. Малликен, 1928 г.).
1857	В. Сименс сконструировал первую установку для получения озона в электрическом разряде (озонатор).
1877	Л. Кайлите и Р. Пикте (независимо) впервые получили жидкий кислород.
1881	Началось промышленное производство газообразного кислорода (из BaO_2) (Э. Брин, L.W. Brin's Oxygen Company).
1896	Первое производство жидкого кислорода в промышленном масштабе (К. фон Линде).
1903	К.Д. Харрис открыл и изучил озонолиз алкенов.
1921–1923	Показано, что молекула воды, которую прежде считали линейной, на самом деле имеет уголковую форму.
1929	У.Ф. Джиок и Г.Л. Джонстон открыли изотопы кислорода ^{17}O и ^{18}O (см. также 1961 г.).
1931	У. Чайлд и Р. Мекке открыли синглетное состояние молекулы O_2 — $^1\Sigma_g^+$.
1934	Г. Герцберг открыл более низкое по энергии синглетное состояние $^1\Delta_g$.
1931–1939	Г. Каутский показал важную роль синглета O_2 в органических реакциях; в течение ряда лет его взгляды оспаривались, однако большое значение синглета O_2 вновь доказано в 1964 г. (К. Фут, С. Векслер, а также Э. Кори и У. Тейлор).
1941	Эксперименты С. Рубена и М. Камена с меченым кислородом (изотоп ^{18}O) показали, что кислород O_2, получаемый при фотосинтезе, образуется из H_2O, а не из CO_2; подтверждение этого получено в 1975 г. А. Штемлером.
1951	Г. Вивер, Б. Толберт и Р. Ла Форс впервые получили спектр ЯМР ^{17}O.
1952	Введение в практику (в Австрии) кислородно-конвертерного процесса, сейчас это наиболее распространенный способ производства стали.
1961	Двойная кислородная шкала атомных масс (химическая и физическая) оставлена в связи с введением углеродной шкалы, основанной на $^{12}C = 12$.
1963	Первый успешный запуск ракеты с жидкостным водород-кислородным ракетным двигателем (мыс Кеннеди, США).
1963	Л. Васка открыл обратимое образование дикислородных комплексов прямым взаимодействием O_2 с *транс*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$.
1967	К. Педерсен (Нобелевская премия по химии, 1987 г.) синтезировал многие краун-эфиры, а также изучил их комплексообразование с катионами щелочных металлов и другими катионами.
1974	Ш. Роуланд и М. Молина показали, что синтетические хлорфторуглероды могут быть катализаторами разрушения озона в стратосфере (Нобелевская премия по химии вместе с П. Крутценом, 1995 г.).
1985	Дж. Фарман открыл «озоновые дыры» (частичные сезонные уменьшения толщины озонового слоя) над станцией Халли-Бей (Антарктика).

14.1.2. Распространение в природе

Огромное количество кислорода присутствует в виде простого вещества O_2 (и O_3, с. 566) в атмосфере, значительное количество его растворено в морях, океанах и в других поверхностных водах Земли. Фактически весь этот кислород биологического происхождения, т.е. выделен зелеными растениями в процессе фотосинтеза из воды и диоксида углерода [6, 7]. Схему реакции можно представить так:

$$H_2O + CO_2 + h\nu \xrightarrow[\text{ферменты}]{\text{хлорофилл}} O_2 + \{CH_2O\}$$

(углеводы и др.)

Однако оказалось, что эта схема не верна, поскольку эксперименты с мечеными атомами (^{18}O) показали, что оба атома кислорода в O_2 происходят из молекул H_2O, в то время как в молекулы углеводов кислород попадает из CO_2. Процесс фотосинтеза сложный и многостадийный, он включает множество промежуточных продуктов [8] и сопровождается поглощением 469 кДж · моль$^{-1}$ энергии

(в виде света). Обратный процесс — сгорание органических веществ в кислороде — высвобождает эту энергию. В действительности, за исключением очень небольшой доли энергии, получаемой за счет ветра, движения воды или ядерных реакторов, все энергопотребление человечества обеспечивается исключительно от сжигания леса или ископаемого топлива, такого как уголь, торф, природный газ и нефть. Таким образом, фотосинтез превращает неорганические вещества в органические, отдает в атмосферу кислород и превращает световую энергию (излучение Солнца) в химическую энергию. На Земле каждые 2 млн лет около $1{,}5 \cdot 10^9$ км^3 воды расщепляется в процессе фотосинтеза, затем эта вода снова образуется при дыхании и горении [9]. Газ, образующийся при фотосинтезе, постоянно поступает в атмосферу, и его запасы полностью обновляются в течение 2000 лет. Диоксид углерода частично циркулирует в атмосфере и океане (полный цикл его круговорота занимает примерно 300 лет), частично удаляется путем осаждения $CaCO_3$ и подобных соединений (см. с. 261).

Три миллиарда лет назад в атмосфере Земли было совсем мало кислорода. Зеленая растительность, способная к фотосинтезу, появилась примерно 2,5 млрд лет назад, а кислород в геохимически значимых количествах накопился около 2 млрд лет назад (об этом можно судить по присутствию красного слоя железосодержащих минералов, которые выветривались в кислородсодержащей атмосфере) [6–8]. Содержание кислорода в атмосфере достигло ~2% от современного уровня примерно 800 млн лет назад, а 20% от современного уровня — около 580 млн лет назад. Накопление кислорода можно сравнить с процессом быстрого расширения морского дна, который произошел 110–85 млн лет назад и привел к разделению земной суши на континенты. Концентрация O_2 в атмосфере оставалась примерно постоянной в следующие 50 млн лет, т.е. очень долго по сравнению с периодом существования на Земле *homo sapiens* (около 1 млн лет). В табл. 14.1 приведен состав земной атмосферы в настоящее время (за исключением водяного пара, содержание которого колеблется в широких пределах в зависимости от местности, времени года и т.д.) [6]. Содержание кислорода в атмосфере Земли составляет 21,04 ат.% или 23,15 мас.% [10]. Проблемы атмосферного озона и загрязнения стратосферы рассматриваются на с. 567.

Помимо того что кислород в виде простого вещества присутствует в атмосфере и растворен в поверхностных водах, он образует многочисленные соединения. В первую очередь это вода, а также вещества, составляющие горные породы, минералы и почвы. Суммарное содержание кислорода в литосфере 45,5% по массе (см. силикаты и алюмосиликаты, с. 326; карбонаты, с. 111; фосфаты, с. 446 и т.д.).

14.1.3. Получение

Кислород в промышленном масштабе получают из воздуха (см. ниже); его хранят под высоким давлением в баллонах из нержавеющей стали, которые удобно использовать в лаборатории, когда нужен газообразный кислород. В кислороде, полученном из воздуха, как правило, присутствует в виде примеси небольшое количество азота и благородных газов, главным образом аргона. Способ получения кислорода в лаборатории обычно выбирают в зависимости от требуемого количества газа и необходимой степени чистоты, а также с учетом тех-

Таблица 14.1. Состав атмосферного воздуха (за исключением водяных паров, содержание которых сильно меняется) [a]

Составная часть	% по объему	Общая масса, т	Составная часть	% по объему	Общая масса, т
Сухой воздух	100,0	$5{,}119(8) \cdot 10^{15}$	CH_4	$\sim 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 4{,}3 \cdot 10^9$
N_2	78,084(4)	$3{,}866(6) \cdot 10^{15}$	H_2	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1{,}8 \cdot 10^8$
O_2	**20,948(2)**	**$1{,}185(2) \cdot 10^{15}$**	N_2O	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 2{,}3 \cdot 10^9$
Ar	0,934(1)	$6{,}59(1) \cdot 10^{13}$	CO	$\sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5{,}9 \cdot 10^8$
CO_2	0,0315(10)	$2{,}45(8) \cdot 10^{12}$	NH_3	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	$\sim 3 \cdot 10^7$
Ne	$1{,}818(4) \cdot 10^{-3}$	$6{,}48(2) \cdot 10^{10}$	NO_2	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$\sim 8 \cdot 10^6$
He	$5{,}24(5) \cdot 10^{-4}$	$3{,}71(4) \cdot 10^9$	SO_2	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 \cdot 10^6$
Kr	$1{,}14(1) \cdot 10^{-4}$	$1{,}69(2) \cdot 10^{10}$	H_2S	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1 \cdot 10^6$
Xe	$8{,}7(1) \cdot 10^{-6}$	$2{,}02(2) \cdot 10^9$	**O_3**	**Меняется**	**$\sim 3{,}3 \cdot 10^9$**

[a] Общая масса атмосферы $5{,}136(7) \cdot 10^{15}$ т, водяного пара $0{,}017(1) \cdot 10^{15}$ т, сухого воздуха $5{,}119(3) \cdot 10^{15}$ т. Цифры в скобках указывают возможную погрешность в последней значащей цифре.

нических возможностей. Электролиз дегазированной воды позволяет получить лишь влажный кислород; наиболее чистый газ получается при электролизе 30%-ного водного раствора гидроксида калия с никелевыми электродами. Другой источник кислорода — разложение 30%-ного водного раствора пероксида водорода на платинированной никелевой фольге в качестве катализатора.

Многие соли оксокислот при нагревании разлагаются с выделением кислорода (т. 2, с. 207). Удобный источник газообразного кислорода — хлорат калия $KClO_3$, который при 400–500 °C разлагается по реакции:

$$2KClO_3 \xrightarrow{\Delta} 2KCl + 3O_2$$

В присутствии MnO_2 температуру процесса можно снизить до 150 °C, но в этом случае продукт загрязнен диоксидом хлора ClO_2, содержание которого в получаемом газе достигает 3% (т. 2, с. 193). Небольшое количество кислорода для дыхания в случае крайней необходимости (например, при аварии на самолете или подводной лодке) можно получить разложением $NaClO_3$ в «кислородных свечах». Лучший способ получения высокочистого кислорода, легко поддающийся контролю, — термическое разложение перекристаллизованного, просушенного и дегазированного $KMnO_4$ в вакууме. В результате получаются Mn^{VI} и Mn^{IV}, а протекающая при этом реакция отвечает уравнению:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{215–235\,^\circ C} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Как газообразный, так и жидкий кислород в промышленном масштабе получают фракционной перегонкой сжиженного воздуха при температуре около –183 °C. Хотя мировое производство кислорода превышает 100 млн т, это менее одной десятимиллионной части всего кислорода атмосферы; кроме того, его убыль постоянно возмещается при фотосинтезе. Более подробное описание получения кислорода в промышленности дано в дополнении 14.2.

14.1.4. Атомные и физические свойства

У кислорода три стабильных изотопа, среди которых наиболее широко распространен (99,762 ат.%) ^{16}O (относительная атомная масса 15,994915). Изотоп ^{17}O (16,999134) присутствует в количестве 0,038%, а ^{18}O (17,999160) — в количестве 0,200%. Содержание изотопов в разных природных объектах меняется незначительно (0,0350–0,0407% для ^{17}O и 0,188–0,215% для ^{18}O); эти колебания не позволяют определить атомную массу кислорода более точно, чем 15,9994 ± 0,0003 (см. с. 25).

Искусственное обогащение изотопом ^{17}O или ^{18}O происходит при некоторых физических или химических процессах, таких как фракционная перегонка воды, электролиз воды, термодиффузия газообразного кислорода. В промышленности получают тяжелую воду, обогащенную изотопом ^{17}O (до 20 ат.%) или ^{18}O (до 98%), а также газообразный кислород, содержащий до 95% изотопа ^{17}O или 99% изотопа ^{18}O. Изотоп ^{18}O в основном используется при исследованиях кинетики и механизмов реакций [12]. Известны также десять радиоактивных изотопов кислорода, но все они очень короткоживущие, что делает их непригодными к использованию в качестве «меченых атомов». Наиболее устойчивый среди них ^{15}O, получаемый бомбардировкой ^{16}O частицами ^{3}He по реакции: $^{16}O(^{3}He, \alpha)^{15}O$, распадается, испуская позитрон ($t_{1/2} = 122{,}2$ с).

Изотоп ^{17}O обладает ядерным спином ($I = 5/2$), что дает возможность использовать его в ЯМР-исследованиях [13]. Ядерный магнитный момент равен –1,8930 μ_N (близкое значение имеет свободный нейтрон: –1,9132 μ_N), а относительная чувствительность равна 0,0291 (для сравнения: ^{1}H — 1,00, ^{11}B — 0,17, ^{13}C — 0,016, ^{31}P — 0,066 и т.д.). Помимо такой низкой чувствительности, измерения затрудняются квадрупольными эффектами, что ведет к очень широким резонансным линиям (обычно в 100–1000 раз шире, чем у ^{1}H). Рабочая частота составляет около 0,136 от частоты ПМР. Резонанс впервые наблюдали в 1951 г. [14], а ряд химических сдвигов — в 1955 г. [15]. Данный метод оказался особенно полезным для исследования водных растворов и равновесия сольватации электролитов. Так, были непосредственно измерены числа гидратации для диамагнитных катионов Be^{II}, Al^{III} и Ga^{III} (4, 6 и 6 соответственно) и исследованы некоторые обменные процессы между «связанной» и «свободной» водой. Изучение химических сдвигов для ^{17}O в широком ряду оксоанионов $[XO_n]^{m-}$ позволило установить, что сдвиги для концевых и мостиковых атомов кислорода в $[Cr_2O_7]^{2-}$ отличаются более чем на 760 м.д. Метод оказался очень эффективен для определения структуры комплексных полианионов в растворах; например, были идентифицированы все семь различных типов атомов кислорода в анионе $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (т. 2, с. 322) [16]. Были изучены также процессы обмена ^{17}O между $H_2{}^{17}O$ и различными оксоанионами. Значительно меньше работ посвящено комплексам переходных металлов с лигандами CO и NO, хотя в настоящее время техническое оснащение метода уже позволяет получать достоверные и чрезвычайно ценные структурные и кинетические данные [17].

Дополнение 14.2. Промышленное производство и применение кислорода [11]

Воздух можно охладить и перевести в жидкое состояние, если подвергнуть его изотермическому сжатию, а затем адиабатическому расширению, используя эффект Джоуля—Томсона. Этот способ, разработанный К. фон Линде (Германия) и У. Хампсоном (Великобритания) в конце XIX в., оказался неэффективным термодинамически и очень энергоемким. Поэтому в большинстве случаев сейчас используется другая технология, разработанная К. Клодом (Франция): воздух расширяется изоэнтропийно в установке, которая может совершать механическую работу; таким образом достигается более глубокое охлаждение, чем при использовании только эффекта Джоуля—Томсона.

Поскольку азот (т. кип. −195,8 °С) более летуч, чем кислород (т. кип. −183,0 °С), в парах над кипящим жидким воздухом концентрация N_2 выше, чем O_2, так что происходит обогащение жидкой фазы кислородом. Фракционную перегонку сжиженного воздуха обычно ведут в установке, по конструкции представляющей собой двойную колонну, в которой поддерживается два уровня давления. Получаемый в верхней колонне при более низком давлении (более низкая температура кипения) кислород используется для конденсации паров при более высоком давлении в нижней колонне. Наиболее летучие компоненты воздуха (гелий, водород, неон) не конденсируются, а накапливаются вместе с азотом в виде газовой смеси высокого давления в верхней части нижней колонны. Аргон, который по летучести находится между кислородом и азотом, накапливается в верхней колонне, из которой его извлекают и направляют на последующую очистку в отдельной колонне, в то время как менее летучие криптон и ксенон собираются в кислородном бойлере (нижняя часть верхней колонны). Обычно давление в верхней части нижней колонны поддерживается на уровне 5 атм, а в нижней части верхней колонны — 0,5 атм. Крупные предприятия производят ежедневно до 1700 т продуктов разделения воздуха. Если наряду с жидким или газообразным кислородом получают жидкий, а не газообразный азот, то технологическая схема несколько меняется.

Производство кислорода, начавшись со скромного объема на рубеже XIX и XX вв., в настоящее время достигло уровня, который вывел его на третье место в списке многотоннажных химических производств (после серной кислоты и азота, но впереди этилена, негашеной извести и аммиака, см. с. 383). В 1995 г. в США было получено 23,3 млн т кислорода, в Великобритании — свыше 3 млн т, а во всем мире — 100 млн т. В США около 20% производства приходится на жидкий кислород. Такой феноменальный рост производства обусловлен главным образом ростом потребления кислорода в процессах выплавки стали, где в конце 1950-х гг. кислородное дутье в бессемеровском процессе пришло на смену воздушному, что позволило сильно повысить производительность за счет увеличения скорости реакций. В большинстве индустриальных стран на эту область потребления приходится 65–85% производимого кислорода. Бóльшая часть кислорода производится на месте и просто транспортируется по трубам из цехов разделения воздуха в конвертерные цеха сталелитейных заводов.

Кислород также используется для повышения выхода железа в доменном процессе, поскольку обогащение дутья кислородом позволяет заменить часть дорогого металлургического кокса тяжелым мазутом. Кислород также применяют в печах для выплавки черных и цветных металлов и производства стекла, где заметные преимущества обусловливаются более высокими температурами, большей производительностью и более долгим периодом работы печи. В меньшем количестве кислород расходуется в процессах резки стали, газо-кислородной сварки и резки «кислородным копьем» (сверление бетона).

В химической промышленности кислород в широких масштабах используется в производстве TiO_2 хлоридным способом (т. 2, с. 298), для прямого окисления этилена до этиленоксида, в производстве синтез-газа ($H_2 + CO$), пропиленоксида, винилхлорида, винилацетата и т.д. Экологическое и биомедицинское применение кислорода включает обработку сточных вод, возрождение рек, отбеливание бумажной массы, рыборазведение, создание искусственной атмосферы при погружении в воду и работе подводных аппаратов, кислородные боксы в клиниках и т.д. Большей частью кислород для этих целей хранят и транспортируют в контейнерах большой емкости в жидком виде или в стальных баллонах под высоким давлением.

Наконец, большое количество жидкого кислорода расходуется в качестве окислителя ракетного топлива при запуске космических аппаратов, спутников Земли и космических кораблей многоразового использования («челноков»). Например, при полете корабля «Аполлон» на Луну (1979 г.) каждая из ракет «Сатурн 5» израсходовала 1270 м^3 (т.е. 1,25 млн л или 1450 т) жидкого кислорода на первой ступени запуска. При этом всего за 2,5 мин этим кислородом было окислено 195 тыс. л или около 550 т керосина. На второй и третьей ступенях запуска космического корабля было израсходовано соответственно 315 и 76,3 м^3 жидкого кислорода, а топливом служил жидкий водород.

Электронная конфигурация свободного атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$ отвечает основному состоянию $^3P_2$. Энергия ионизации атома кислорода равна 1313,5 кДж · моль$^{-1}$ (аналогичную величину для серы см. на с. 20 (т. 2), а для других элементов данной группы — на с. 106, т. 2). Электроотрицательность кислорода равна 3,5; она уступает только электроотрицательности фтора и в большой мере отражается на химических свойствах кислорода и оксидов. Атомный радиус O в случае одинарной связи равен 0,073–0,074 нм, что несколько меньше, чем для C и N и немного больше, чем для F. Ионный радиус O^{2-} принят равным 0,14 нм, и все другие ионные радиусы определяют на основе этой величины [18].

Молекулярный кислород O_2 — уникальное вещество среди всех двухатомных газов с четным числом электронов, поскольку он парамагнитен. Это свойство впервые наблюдал М. Фарадей в 1848 г., а удовлетворительное объяснение оно получило в концепции метода молекулярных орбиталей. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей дикислорода приведена на рис. 14.1; из нее видно, что в моле-

куле O_2 два наименее прочно связанных электрона занимают вырожденные разрыхляющие орбитали с π-симметрией и имеют параллельные спины. Таким образом, основное состояние — это триплет $^3\Sigma_g^-$. Поскольку на связывающих молекулярных орбиталях на четыре электрона больше, чем на разрыхляющих, говорят, что в молекуле O_2 присутствует формально двойная связь. Если два неспаренных электрона на отдельных орбиталях имеют противоположные спины, то возникает синглетное возбужденное состояние $^1\Sigma_g^+$ с нулевым спином. В том случае, если два электрона с противоположными спинами заселяют одну и ту же π*-орбиталь, также получается синглетное состояние, $^1\Delta_g^+$. Эти два синглетных состояния лежат соответственно на 157,85 и на 94,72 кДж · моль$^{-1}$ выше основного состояния и играют исключительно важную роль в газофазных реакциях окисления (с. 572). Возбуждение сопровождается небольшим, но заметным увеличением межъядерного расстояния (от 0,12074 нм в основном состоянии до 0,12155 и 0,12277 нм). Энергия диссоциации молекулярного O_2 равна 493,4(2) кДж · моль$^{-1}$; это значительно меньше, чем для N_2, где имеется тройная связь (945,4 кДж · моль$^{-1}$, но намного больше, чем для F_2 (158,8 кДж · моль$^{-1}$). См. также обсуждение этого вопроса на с. 574.

Кислород — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, обладающий высокой реакционной способностью. Его растворимость составляет 3,08 см^3 (газа при н.у.) на 100 мл воды при 20 °С и снижается до 2,08 см^3 при 50 °С. Растворимость кислорода в соленой воде несколько ниже, но вполне достаточна, чтобы обеспечить жизненные потребности морских организмов. В большинстве органических растворителей растворимость кислорода примерно в 10 раз выше, чем в воде, поэтому требуется их тщательная дегазация в процессах получения и применения соединений, чувствительных к кислороду. Растворимость кислорода (объем газообразного O_2 на 100 мл растворителя при 25 °С и давлении 1 атм) составляет 45,0 см^3 для диэтилового эфира, 30,2 см^3 для CCl_4, 28,0 см^3 для ацетона и 22,3 см^3 для бензола.

Кислород конденсируется в виде светло-голубой подвижной парамагнитной жидкости (т. кип. –183,0 °С при давлении 1 атм). Вязкость жидкого кислорода (0,199 сантипуаз при –183,5 °С и 10,6 атм) примерно в пятьдесят раз меньше вязкости воды при комнатной температуре. Критическая температура, выше которой кислород не может быть переведен в жидкое состояние только повышением давления, равна –118,4 °С, а критическое давление — 50,15 атм. Твердый кислород (т. пл. –218,8 °С) также состоит из парамагнитных молекул O_2, однако в кубической γ-фазе при температуре несколько ниже точки плавления наблюдается ротационная неупорядоченность структуры, и кристаллы прозрачные, мягкие и лишь ненамного более плотные, чем жидкость. Значительно большее увеличение плотности происходит при переходе твердого вещества в ромбоэдрическую β-фазу при –229,4 °С; при –249,3 °С образуется моноклин-

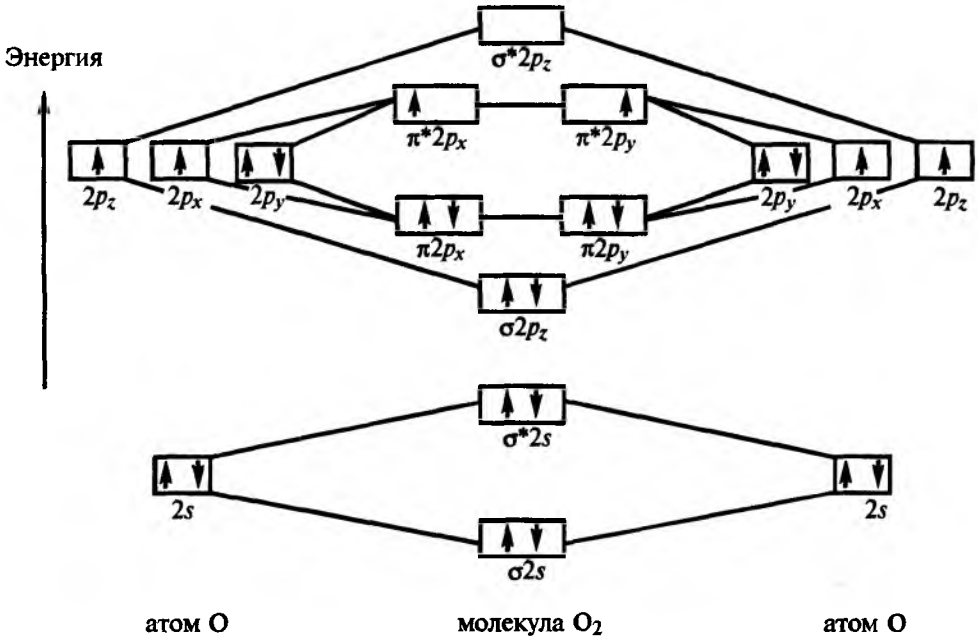


Рис. 14.1. Схематическая диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для молекулы O_2 в ее основном состоянии $^3\Sigma_g^-$. Межъядерный вектор направлен вдоль оси z

Таблица 14.2. Плотности и молярные объемы жидкого и твердого O_2

Переход	$T_{кип}$ (при 1 атм)	$T_{пл}$ (тройная точка)	γ ⟷ β	β ⟷ α
T, K	90,18	54,35	43,80	23,89
d, г/см^3	1,1407(1)	1,3215(1)	1,334(γ)	1,495(β) 1,53(α)
ΔV_M, см^3/моль		3,84	0,23	2,58 0,49

ная α-форма; эти изменения и сопровождающие их изменения молярного объема ΔV_M представлены в табл. 14.2.

Голубой цвет кислорода в жидкой и твердой фазах обусловлен электронными переходами, при которых молекулы из основного триплетного состояния возбуждаются до синглетного состояния. Эти переходы обычно запрещены в чистом газообразном кислороде и в любом случае относятся к инфракрасной области спектра: 7918 см$^{-1}$ ($^1\Delta_g$), 13195 см$^{-1}$ ($^1\Sigma_g^+$). Однако в конденсированной фазе один фотон может переводить в возбужденное состояние сразу две сталкивающиеся молекулы, что сопровождается поглощением энергии в видимой области спектра [19]. Например:

$$2O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \longrightarrow 2O_2(^1\Delta_g)$$

$\bar{\nu} = 15\,800$ см$^{-1}$, т.е. $\lambda = 631{,}2$ нм

$$2O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \longrightarrow O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Sigma_g^-)$$

$\bar{\nu} \sim 21\,100$ см$^{-1}$, т.е. $\lambda = 473{,}7$ нм

Голубой цвет неба, конечно, обусловлен рэлеевским рассеянием, а не электронным поглощением молекул кислорода.

14.1.5. Другие формы кислорода

Озон [20]

Озон O_3 — трехатомная аллотропная форма кислорода. Это нестабильный диамагнитный газ синего цвета с характерным острым запахом: он действительно был впервые открыт благодаря характерному запаху, что отражено и в названии (греч. οζειν, *ozein* — нюхать), которое ему дал Х. Шёнбейн в 1840 г. Озон может быть обнаружен по запаху при его концентрации 10^{-6}%; предельно допустимая концентрация при длительном вдыхании — 10^{-5}%, а при содержании на уровне 10^{-4}% он не оказывает токсического действия лишь в течение 10 мин.

Молекула O_3 имеет угловую форму, как и изоэлектронные частицы ONCl и ONO^-. По данным микроволновой спектроскопии угол между связями составляет 116,8 ± 0,5°, а межатомные расстояния между центральным атомом O и каждым из концевых атомов O равны 0,1278 ± 0,0003 нм (рис. 14.2,*а*). Отсюда следует, что расстояние между двумя концевыми кислородными атомами составляет всего 0,218 нм (нормальное вандерваальсово расстояние O···O 0,280 нм). На рис. 14.2,*б* приведена схема валентных связей в молекуле в виде резонансных структур, а описание связывания по методу молекулярных орбиталей дано на рис. 14.2,*в*: в соответствии с ним каждый атом O образует σ-связь с соседним атомом, используя sp^2-гибридизованные орбитали, а три атомные p_π-орбитали объединяются, образуя три молекулярные орбитали. В молекуле O_3 достаточно электронов, чтобы заполнить связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали, поэтому π-система в молекуле озона представляет собой четырехэлектронную трехцентровую связь. Общий порядок связи для каждой из связей O–O примерно 1,5 (одна σ-связь и половина π-связывающей МО). Примечательно, что молекула SO_2 имеет аналогичное строение (угол O–S–O 120°): ее бóльшая устойчивость по сравнению с O_3 обусловлена отчасти возможным участием в образование связей d_π-орбиталей атома серы, что превращает несвязывающие орбитали молекулы O_3 в связывающие для SO_2 (см. также т. 2, с. 51). Другие сравнительные данные о порядке связей O–O, межатомных расстояниях и энергии связей приведены в табл. 14.4. (с. 574).

Озон конденсируется в виде темно-синей жидкости (т. кип. –111,9 °C) и затвердевает в виде фиолетово-черных кристаллов (т. пл. –192,5 °C). Такой цвет обусловлен интенсивной полосой поглощения в красной области спектра между 500 и 700 нм (λ_{max} 557,4 и 601,9 нм). Как твердый, так и жидкий озон взрываются из-за разложения до газообразного кислорода. Газообразный озон также термодинамически неустойчив по отношению к разложению до дикислорода, однако он разлагается даже при 200 °C весьма медленно, если отсутствуют катализаторы и ультрафиолетовое облучение:

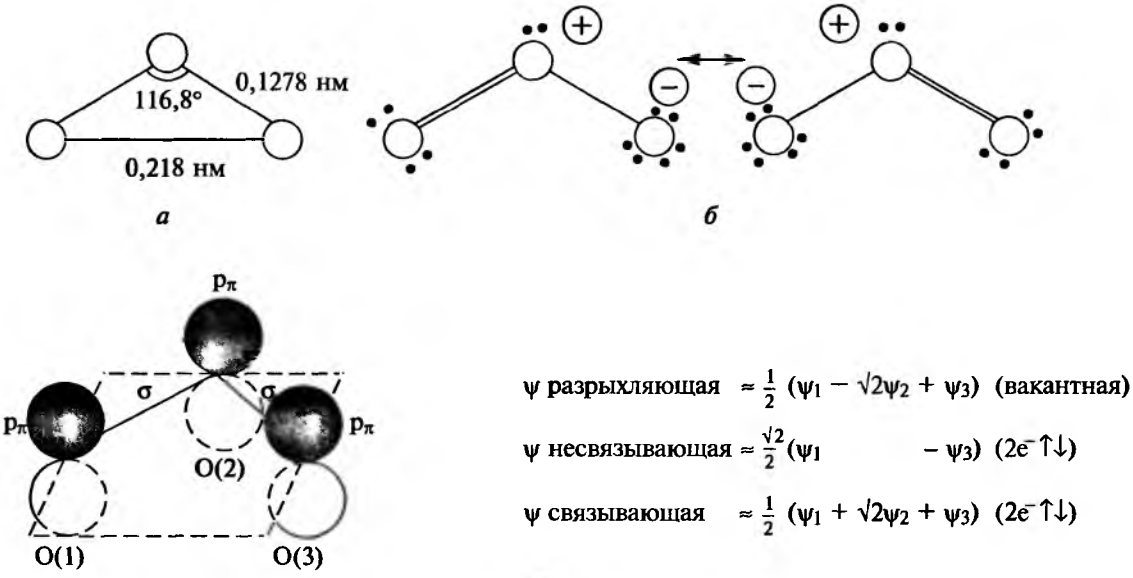


Рис. 14.2. Геометрическая форма молекул O_3 (*а*), описание связи в O_3 с помощью резонанса валентных связей (*б*), орбитали, используемые в описании связи в O_3 методом МО, где ψ_1 — $2p_\pi$-орбиталь O(1) и т.д. (*в*)

$$^3/_2O_2(г) \longrightarrow O_3(г);\ \Delta H^\circ_{обр} = +142{,}7\ кДж \cdot моль^{-1};$$
$$\Delta G^\circ_{обр} = +163{,}2\ кДж \cdot моль^{-1}$$

Другие свойства озона (для сравнения см. свойства дикислорода на с. 565) таковы: плотность при –119,4 °С равна 1,354 г · $см^{-3}$ (жидкость), плотность при –195,8 °С — 1,728 г · $см^{-3}$ (твердое состояние), вязкость при –183 °С равна 1,57 сантипуаз, дипольный момент — 0,54 Д. Жидкий озон неограниченно растворим в CH_4, CCl_2F_2, $CClF_3$, CO, NF_3, OF_2, F_2, но образует двухфазные системы с жидкими Ar, N_2, O_2 и CF_4.

Особенно важное свойство озона — сильное поглощение в ультрафиолетовой области спектра в интервале 220–290 нм ($\lambda_{max} = 255{,}3$ нм); это защищает поверхность Земли и ее обитателей от интенсивного солнечного ультрафиолетового излучения. Действительно, главная причина существования стратосферы — поглощение энергии и соответствующее повышение температуры. Так, температура в атмосфере, которая составляет 20 °С на уровне моря, падает примерно до –55 °С на высоте 10 км, а потом поднимается почти до 0 °С на высоте 50 км, прежде чем снова резко понизиться примерно до –90 °С на высоте 90 км.

В 1974 г. ученые впервые выразили обеспокоенность, что взаимодействие озона с синтезированными человеком фторхлоруглеродными соединениями [21] снижает равновесные концентрации озона и тем самым потенциально грозит катастрофическими последствиями. В 1985 г. в подтверждение этих предсказаний были обнаружены сезонные «озоновые дыры» над Антарктикой [22]. Озоновые дыры небольшой площади впоследствии были обнаружены также над Северным Ледовитым океаном. Описание физических и химических условий, вызывающих сезонное снижение толщины озонового слоя, крайне сложно, однако многие стороны этого вопроса к настоящему времени изучены достаточно хорошо (см. т. 2, с. 194). Опубликовано несколько докладов по проблеме озонового слоя и сообщений о соответствующих международных мерах на правительственном уровне, направленных на полное или частичное восстановление толщины озонового слоя [7, 23–27].

Озон лучше всего получать пропусканием O_2 под давлением 1 атм и температуре 25 °С через концентрически расположенные металлизированные стеклянные трубки, к которым подведен переменный электрический ток с частотой 50–500 Гц при напряжении 10–20 кВ, что обеспечивает возникновение тихого электрического разряда (см. также с. 569). Трубку озонатора, которая нагревается за счет диэлектрических потерь, нужно охлаждать до комнатной температуры, а выходящий газ, который в случае умеренной скорости его подачи содержит до 10% O_3, можно использовать непосредственно или подвергать фракционированию, если требуется более высокая концентрация озона. При получении озона этим способом протекают реакции, которые включают образование атомарного кислорода на поверхности металла, образование возбужденных молекул O_2^* и диссоциативную рекомбинацию ионов:

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M^*;$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -109 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$O_2 + O_2^* \longrightarrow O_3 + O$$

$$O_2^+ + O_2^- \longrightarrow O_3 + O$$

Однако обратная реакция взаимодействия озона с атомарным кислородом высокоэкзотермична, и в том случае, когда хотят получить более высокий выход продукта, ее следует подавлять путем удаления O_3:

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = -394 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Другой способ получения O_3 — ультрафиолетовое облучение O_2; он применяется при получении озона в небольшой концентрации для стерилизации продуктов питания, дезинфекции. Этот же процесс связан с образованием фотохимического смога. Электролиз холодного раствора H_2SO_4 (или $HClO_4$) при очень высокой плотности анодного тока ведет к получению озона в умеренной концентрации, наряду с O_2 и $H_2S_2O_8$ (т. 2, с. 65) в качестве побочных продуктов. Озон также образуется при взаимодействии F_2 с H_2O (т. 2, с. 153) и термическом разложении иодной кислоты при 130 °C (т. 2, с. 215).

Концентрацию озона в смеси O_2/O_3 можно определить, проводя его каталитическое разложение до O_2 в газовой фазе и измеряя увеличение объема. Более удобный способ — иодометрическое определение путем пропускания газовой смеси в щелочной раствор KI с добавлением борной кислоты и титрование выделившегося иода тиосульфатом натрия в подкисленном растворе:

$$O_3 + 2I^- + H_2O \longrightarrow O_2 + I_2 + 2OH^-$$

В этой реакции проявляются два наиболее характерных химических свойства озона: его высокая окислительная активность и его склонность превращаться в атомарный кислород и O_2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в кислой и щелочной среде таковы:

$$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O; \quad E^\circ = +2{,}075 \text{ В}$$

$$O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-; \quad E^\circ = +1{,}246 \text{ В}$$

В кислой среде по потенциалу озон уступает только фтору (т. 2, с. 153), перксенат-иону (т. 2, с. 244), атомарному кислороду, радикалу OH и некоторым другим очень сильным окислителям. Разложение озона протекает очень быстро в кислой среде, однако в щелочной среде эта аллотропная форма более устойчива. При 25 °C период полураспада O_3 в 1 M NaOH примерно 2 мин; соответствующее время для 5 M и 20 M NaOH составляет 40 мин и 83 ч соответственно.

Высокую реакционную способность O_3 иллюстрируют следующие реакции:

$$CN^- + O_3 \longrightarrow OCN^- + O_2$$

$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

$$PbS + 4O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4O_2$$

$$3I^- + O_3 + 2H^+ \longrightarrow I_3^- + O_2 + H_2O$$

$$2Co^{2+} + O_3 + 2H^+ \longrightarrow 2Co^{3+} + O_2 + H_2O$$

Важная реакция озона — образование озонидов. Если озон пропускать в концентрированный водный раствор щелочи, последний приобретает красный цвет. Впервые это наблюдал X. Шёнбейн в 1866 г., однако существование иона O_3^- было установлено лишь в 1949 г. [28]. Озониды лучше всего получать действием газообразного озона на сухие порошкообразные MOH при температуре ниже −10 °C (или действием смеси O_3 и O_2 на CsO_2) с последующим извлечением с помощью жидкого аммиака (который, возможно, также служит катализатором их образования). Озониды — твердые вещества красно-коричневого цвета, парамагнитные ($\mu = 1{,}74$–$1{,}80\ \mu_B$) [29]; их устойчивость убывает в ряду Cs > Rb > K > Na. Для лития не удалось выделить несольватированный LiO_3, вместо него получен аммиакат $LiO_3 \cdot 4NH_3$. Аналогичным образом устойчивость $M^{II}(O_3)_2$ падает в ряду Ba > Sr > Ca. При температуре выше комнатной MO_3 распадаются, переходя в надпероксиды (см. с. 574); кроме того, они легко подвергаются гидролизу:

$$MO_3 \xrightarrow{\text{нагревание}} MO_2 + {}^1/_2O_2$$

$$KO_3 + H_2O \longrightarrow KOH + O_2 + \{OH\}$$

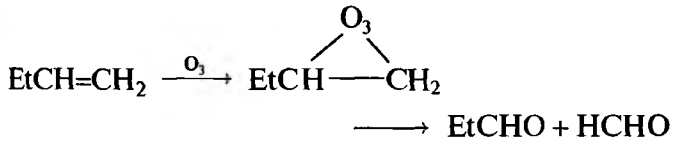
$$2\{OH\} \longrightarrow H_2O + {}^1/_2O_2$$

Озонид-ион O_3^- имеет ту же симметрию C_{2v}, как сам O_3 и изоэлектронная парамагнитная молекула ClO_2 (см. т. 2, с. 190). Первые попытки изучения озонидов методом рентгеноструктурного анализа были неудачны из-за термической неустойчивости соединений, их высокой реакционной способности, трудности выращивания монокристаллов и склонности к ротационной разупорядоченности [30]. Однако теперь установлено, что ион O_3^- действительно имеет угловую форму; наиболее надежные данные были получены при изучении красных кристаллов $[NMe_4]O_3$ — соединения, которое

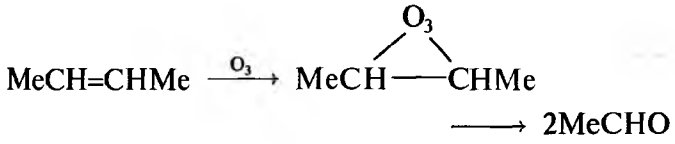
неожиданно оказалось достаточно устойчивым (разлагается при 75 °C; для CsO_3 температура разложения 53 °C) [31]. Валентный угол O–O–O равен 119,5(5)°, т.е. ненамного больше, чем у самого O_3, а расстояния O–O и O···O равны 0,1264(4) и 0,2222(4) нм соответственно (см. рис. 14.2).

Озон легко присоединяется к ненасыщенным органическим соединениям [32] и может давать нежелательные поперечные связи (сшивки) в каучуках и других полимерах с остаточными двойными связями, приводя к хрупкости и разрушению органических материалов. Присоединение озона к алкенам дает «озониды», которые могут быть подвергнуты восстановительному расщеплению с помощью смеси Zn/H_2O (или I^-/MeOH и т.п.) с образованием альдегидов или кетонов. Эта реакция, открытая К.Д. Харрисом в 1903 г., долгое время использовалась для определения положения двойных связей в органической молекуле, например:

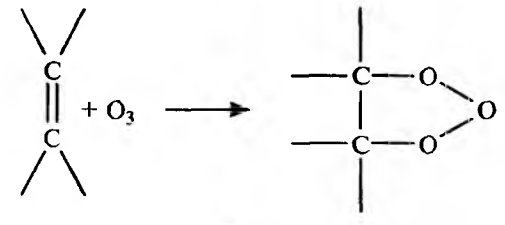
бутен-1



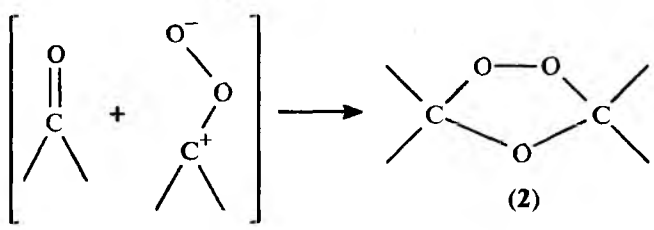
бутен-2



Образование озонидов осуществляется по трехступенчатому механизму в соответствии со схемой, которую первым предложил в 1951 году Р. Криге [33, 34]:

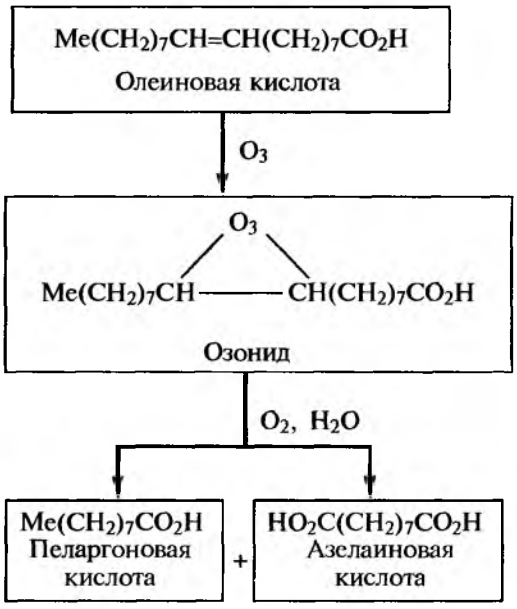


(1)



(2)

Первичные озониды (**1**), которые представляют собой 1,2,3-триоксоланы, образуются в согласованной реакции 1,3-биполярного циклоприсоединения между озоном и алкенами; их можно обнаружить только при очень низких температурах. Например, при –175 °C этен переходит в соединение $\overline{CH_2CH_2OOO}$, которое, как было установлено микроволновой спектроскопией, имеет неплоское строение, длину связи O–O 0,145 нм, валентный угол O–O–O 100° и угол между плоскостями C_2O_2 и O_3, равный 51° [35]. При более высокой температуре первичные озониды самопроизвольно превращаются во вторичные озониды, которые имеют структуру 1,2,4-триоксолана (**2**) и могут быть изучены различными способами, включая спектроскопию ЯМР ^{17}O [36]. Однако обычно озониды не выделяют, а восстанавливают в растворе до альдегидов и кетонов (восстановительное расщепление). Окислительное расщепление (на воздухе или в атмосфере кислорода) приводит к карбоновым кислотам; первым применением данной реакции в промышленности было производство пеларгоновой и азелаиновой кислот из олеиновой кислоты:



Эфиры этих кислот применяются в качестве пластификаторов для поливинилхлорида и других пластмасс.

Из-за высокой реакционной способности, неустойчивости и токсичности O_3 его производят там же, где планируется его применение. Промышленные озонаторы обычно работают при давлении от 1 до 2 атм, электрическом напряжении 15–20 кВ, частоте 50–500 Гц. Концентрация озона на выходе озонатора зависит от конкретных условий и цели

применения; производительность одного аппарата может составлять примерно 10 кг в час или до 150 кг в день; некоторые предприятия синтезируют свыше 1 т озона в сутки. Помимо получения пеларгоновой и азелаиновой кислот, озон используют в производстве пероксоуксусной кислоты из ацетальдегида и в многочисленных неорганических синтезах, основанных на окислительных процессах. При низких концентрациях озон применяют (особенно в Европе) для очистки питьевой воды, поскольку такая обработка не придает воде неприятного вкуса и запаха, как это происходит при хлорировании, а избыточный озон вскоре после обработки распадается с образованием O_2 [37]. В 1977 г. из 1039 предприятий водоочистки, работающих по озоновой технологии, наибольшее число было по Франции (593), Швейцарии (150), Германии (136) и Австрии (42), и только 40 находились вне Европы. Другие области промышленного применения озона — консервирование продуктов на холоду, обезвреживание промышленных выбросов, дезодорирование воздуха и газов, сопровождающих сточные воды [38].

Атомарный кислород

Атомарный кислород крайне недолговечен и обладает исключительно высокой реакционной способностью, что не позволяет выделить его в свободном виде из других веществ. Многие методы получения кислорода в виде атомов дают также другие реакционноспособные или находящиеся в возбужденном состоянии частицы, а это существенно осложняет изучение их свойств. Микроволновое излучение или электрический разряд в чистом газообразном O_2, разбавленном аргоном, дают атомы O в основном состоянии ^3P (2 неспаренных электрона). Более удобный способ получения атомов кислорода в основном состоянии — фотолиз N_2O, сенсибилизированного ртутью, а также фотолиз O_2 или NO_2. В отсутствие Hg фотолиз N_2O дает атомы O в спин-спаренном возбужденном состоянии ^1D; тот же продукт получается при фотолизе O_3 или CO_2.

Самый лучший метод определения концентрации атомарного кислорода — его исключительно быстро протекающая реакция с NO_2 в потоке:

$$O + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO$$

Образующийся NO значительно медленнее реагирует с избытком атомарного кислорода, снова переходя в NO_2; реакция сопровождается желто-зеленым свечением.

$$NO + O \longrightarrow NO^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

Таким образом, систему «титруют» диоксидом азота, пока не прекратится свечение.

Разумеется, атомарный кислород — сильный окислитель и является важнейшим реагентом в химии верхних слоев атмосферы [17, 18]. Его типичные реакции:

$$H_2 + O \longrightarrow OH + H$$

$$OH + O \longrightarrow O_2 + H$$

$$O_2 + O \longrightarrow O_3$$

$$Cl_2 + O \longrightarrow Cl_2O,\ ClO_2$$

$$CO + O \longrightarrow CO_2$$

$$CH_4 + O \longrightarrow CO_2,\ H_2O$$

$$HCN + O \longrightarrow CO,\ CO_2,\ NO,\ H_2O$$

$$H_2S + O \longrightarrow H_2O,\ SO_2,\ SO_3,\ H_2SO_4$$

$$NaCl + O \xrightarrow{\text{вода}} NaClO_3,\ Cl_2,\ NaOH$$

Многие из этих реакций происходят со взрывом или сопровождаются хемилюминесценцией.

14.1.6. Химические свойства дикислорода O_2

Кислород — чрезвычайно реакционноспособный газ, энергично окисляющий многие простые вещества непосредственно при комнатной или повышенной температуре. Несмотря на высокую энергию диссоциации O_2 (493,4 кДж · моль$^{-1}$), такие реакции часто сильно экзотермичны и, начавшись, протекают в дальнейшем самопроизвольно (горение) или даже со взрывом. Хорошо известные примеры — реакции кислорода с углеродом (углем) и водородом. Некоторые простые вещества не реагируют с кислородом напрямую, например некоторые тугоплавкие или благородные металлы, такие как W, Pt, Au, и благородные газы, хотя кислородные соединения известны для всех элементов, за исключением He, Ne, Ar и, возможно, Kr. Такой широкий ряд кислородных соединений обусловил

выбор Менделеевым оксидов для иллюстрации проявления периодического закона (с. 28), а также использование кислорода как стандарта для шкалы атомных масс в те времена, когда атомную массу определяли главным образом исходя из химической стехиометрии (с. 23).

Многие неорганические соединения и все органические вещества также непосредственно реагируют с O_2 при подходящих условиях. Реакция может быть самопроизвольной либо начинаться под действием нагревания, света, электрического разряда, хемосорбции; в ряде случаев необходим катализатор. Полагают, что кислород обычно двухвалентен, хотя его степень окисления меняется в широких пределах и может принимать значения $+^1/_2$, 0, $-^1/_3$, $-^1/_2$, –1 и –2 в выделенных соединения, содержащих частицы O_2^+, O_3, O_3^-, O_2^-, O_2^{2-} и O^{2-} соответственно. Координационное число кислорода в соединениях также меняется в широких пределах (см. табл. 14.3); известны многочисленные соединения, которые могут служить примерами всех КЧ от 1 до 8 (возможно, за исключением 7, для которого найти подходящие примеры гораздо труднее). В основном это широко известные соединения, описание их структуры можно найти в соответствующих разделах данной книги.

Линейное координационное окружение кислорода (КЧ 2) найдено в молекуле трифенилсилилового эфира $[O(SiPh_3)_2]$ [39]. Плоско-треугольная координация атома кислорода (КЧ 3) присутствует в нейтральных газообразных молекулярных частицах Li_3O, Na_3O [40], а также в катионных и анионных комплексах (рис. 14.3, *а*, б). Она также существует в двумерных слоях в структуре типа туннелита $[OB_6O_8(OH)_2]^{2n-}$ (см. рис. 14.3, *б*) и в трехмерной структуре рутила (т. 2, с. 299).

Плоская координация атома O с КЧ 4 найдена только в NbO, структуру которого можно рассматривать как дефектную структуру типа NaCl с O- и Nb-вакансиями в позициях (000) и ($^1/_2$ $^1/_2$ $^1/_2$) соответственно, имеющую, таким образом, только три формульные единицы NbO (вместо 4) в элементарной ячейке (см. т. 2, с. 319). Тетраэдрическое координационное окружение кислорода (КЧ 4) обнаружено в «основном ацетате бериллия» (с. 124), а также во многих бинарных оксидах (см. табл. 14.3). Различия в их структуре зависят как от стехиометрии, так и от особенностей геометрии координационного окружения металла: оно плоское в CuO, AgO и PdO, тетраэдрическое в BeO и ZnO, октаэдрическое в случае M_2O_3 и кубическое в MO_2.

Таблица 14.3. Координационная геометрия кислорода

КЧ	Геометрическая форма	Примеры
0	–	Атомарный O
1	–	O_2, CO, CO_2, NO, NO_2, SO_3(г), OsO_4; концевые атомы O_t в P_4O_{10}, $[V(acac)_2O]$ и многих оксоанионов $[MO_n]^{m-}$ (M = C, N, P, As, S, Se, Cl, Br, Cr, Mn и т.д.)
2	Линейная	Некоторые силикаты, например $[O_3Si–O–SiO_3]^{6-}$ в $Sc_2Si_2O_7$; $[Cl_5Ru–O–RuCl_5]^{4-}$; структуры типа ReO_3 (WO_3); коэсит (SiO_2); $[O(SiPh_3)_2]$ [39]
2	Угловая	O_3, H_2O, H_2O_2, OF_2; структуры кремнезема, GeO_2; P_4O_6, многие гетероциклические соединения с мостиковым атомом кислорода (O_μ), комплексы с лигандами, содержащими донорный концевой атом кислорода, например $[B(OMe_2S)F_3]$, $[Sn(OSeCl_2)_2Cl_4]$, $[\{Ti(OPCl_3)Cl_4\}_2]$, $[Hg(OAsPh_3)_2Cl_2]$; комплексы O_2, например $[Pt(PPh_3)_2(O_2)]$
3	Плоский треугольник	Li_3O, Na_3O [40]; $[(HgCl)_3O]^+Cl^-$, $Mg[OB_6O_6(OH)_6]\cdot 4{,}5\,H_2O$ (макалистерит); $Sr[OB_6O_8(OH)_2]\cdot 3H_2O$ (тунеллит); структуры типа рутила, например MO_2 (M = Ti; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, Tc, Re; Ru, Os; Rh, Ir; Pt; Ge, Sn, Pb; Te)
3	Пирамида	$[H_3O]^+$; аквакомплексы, например $[M(H_2O)_6]^{n+}$; комплексы простых эфиров R_2O и краун-эфиров; металлоорганические кластеры типа $[(\eta\text{-}C_5H_5)_5(O)V_6(\mu_3\text{-}O)_8]$ [41]
4	Плоско-квадратная	NbO (см. пояснения в тексте)
4	Тетраэдр	$[OBe_4(MeCO_2)_6]$; CuO, AgO, PdO; структура вюрцита, например BeO, ZnO; структура корунда, например M_2O_3 (M = Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe, Rh); структура флюорита, например MO_2 (M = Zr, Hf; Ce, Pr, Tb; Th, U, Np, Pu, Am, Cm; Po)
4	«Качели»	$[Fe_3Mn(CO)_{12}(\mu_4\text{-}O)]^-$ [42]
5	Квадратная пирамида	$[LCu_4(OH)]^{3+}$ [43], $[(InOPr^i)_5(\mu_5\text{-}O)(\mu_2\text{-}OPr^i)_4(\mu_3\text{-}OPr^i)_4]$ [44]
6	Октаэдр	Центральный атом O в $[Mo_6O_{19}]^{2-}$; многие оксиды со структурой типа NaCl, например MO (M = Mg, Ca, Sr, Ba; Mn, Fe, Co, Ni; Cd; Eu)
7	–	–
8	Куб	Структура типа антифлюорита, например M_2O (M = Li, Na, K, Rb)

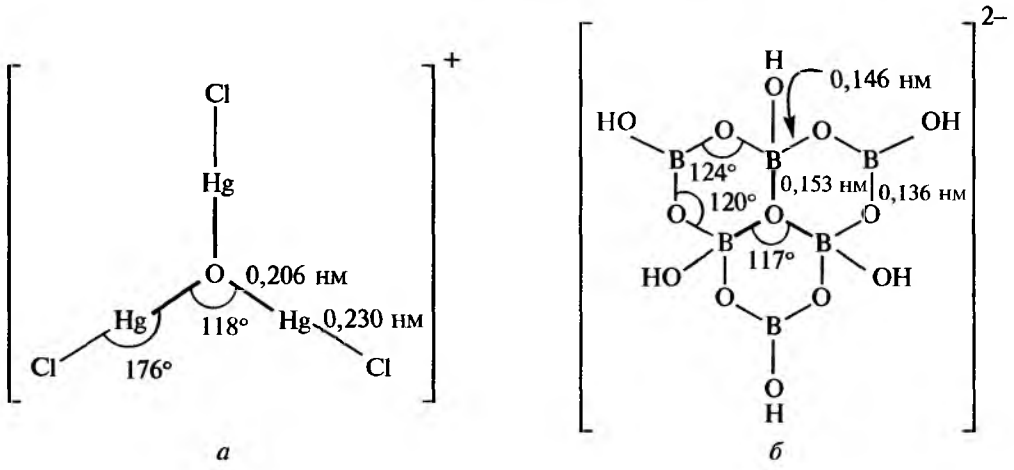


Рис. 14.3. Примеры плоско-треугольного координационного окружения атома кислорода: катион в соединении $[O(HgCl)_3]Cl$ (*а*) и центральный атом O в дискретном анионе $[OB_6O_6(OH)_6]^{2-}$ в макалистерите (*б*) — три гетероцикла в одной плоскости, а шесть групп OH лежат вне плоскости.

Тетраэдрическая координация атома кислорода также встречается в необычных соединениях Na_4O, Na_3OH [40]. Менее распространенный вид координации «качели» (C_{2v}) найден в оксокластерном анионе $[Fe_3Mn(CO)_{12}(\mu_4\text{-}\mathbf{O})]^-$, имеющем форму «бабочки»: мостиковый атом кислорода соединяет «крылья» $Mn(CO)_3$ и $Fe(CO)_3$ и два «шарнирных» фрагмента $Fe(CO)_3$ [42].

Координационное число 5 для атома кислорода обнаружено совсем недавно в кластерном соединении меди(II) состава $[Cu_4(\mu_4\text{-}\mathbf{OH})(\eta^8\text{-}L^*)]$ с мостиковой гидроксильной группой, где центральный плоский фрагмент Cu_4O удерживается кольцевым октадентатным макроциклическим лигандом L*, причем водородный атом OH-группы располагается вертикально над (или под) этой плоскостью [43]. Координация типа квадратной пирамиды существует также в *изо*-пропоксидном кластере индия состава $[(InOPr^i)_5(\mu_5\text{-}\mathbf{O})(\mu_2\text{-}OPr^i)_4(\mu_3\text{-}OPr^i)_4]$ [44] и в некоторых сложных оксокластерах бария $[Ba_5(\mu_5\text{-}O)]$, содержащих μ_2- и μ_3-феноксидные и *трет*-бутоксидные лиганды [45].

Недавно был обнаружен новый пример октаэдрической координации атома O — необычно летучий, растворимый в углеводородах, кристаллический оксоалкоксид бария $[H_4Ba_6(\mu_6\text{-}\mathbf{O})(OCH_2CH_2(OMe)_{14}]$, который быстро образуется при реакции гранулированного Ba с $MeOCH_2CH_2OH$, взятым в виде суспензии в толуоле [46].

Бóльшую часть химических свойств кислорода можно объяснить на основе его электронной конфигурации ($2s^22p^4$), высокой электроотрицательности (3,5) и небольшого размера атома. Так, кислород проявляет большое сходство с азотом (с. 387) в образовании ковалентных связей, склонности к образованию водородных связей (с. 57) и двойных связей (с. 391), хотя химия анионных производных O^{2-} и OH^- значительно обширнее и многограннее, чем у изоэлектронных ионов N^{3-}, NH^{2-}, NH_2^-. Сходство с фтором и фторидами также весьма заметно. Сравнение химических свойств кислорода, серы (т. 2, с. 20) и более тяжелых халькогенов (т. 2, с. 106) см. в гл. 15 и 16.

Одна из наиболее важных реакций дикислорода — взаимодействие с белком гемоглобином, которое служит основой переноса кислорода кровью (т. 2, с. 426) [47]. Другие координационные соединения O_2 обсуждаются в следующем разделе (с. 573).

Еще одна важная особенность химической активности O_2 связана с фотохимической реакцией синглетного O_2 (с. 565) с ненасыщенными или ароматическими органическими соединениями [48–51]. Самые первые работы в этой области выполнены в 1931–1939 гг. Г. Каутским, который заметил, что кислород может гасить флуоресценцию определенного цвета излучения за счет возбуждения до синглетного состояния, причем такие возбужденные молекулы O_2 способны окислять соединения, которые не реагируют с кислородом в его основном триплетном состоянии. Хотя Каутский вполне правильно объяснил свои наблюдения, его точка зрения не была поддержана современниками, и эта работа оставалась незамеченной химиками-органиками в течение 25 лет, пока высокая реакционная способность синглетного кислорода не была повторно обнаружена двумя независимыми группами исследователей в 1964 г. (с. 561). Вызывает недоумение, что изящные эксперименты Каутского и их точное объяснение не смогли убедить современников в его правоте.

Синглетный кислород $^1O_2$ легко можно получить облучением обычного триплетного кислорода $^3O_2$ в присутствии сенсибилизатора (в уравнении он обозначен S); обычно им служат красители типа флуоресцеина, полициклические углеводороды или другие сильно поглощающие свет вещества. При этом происходит разрешенный по спину переход:

$$^3O_2 + {}^1S \xrightarrow{h\nu} {}^1O_2 + {}^3S$$

Чтобы получался кислород в синглетном состоянии $^1\Delta_g$ (с. 565), энергия перехода для сенсибилизатора должна быть больше, чем 94,7 кДж · моль$^{-1}$. При энергии выше 157,8 кДж · моль$^{-1}$ начинается образование O_2 в состоянии $^1\Sigma_g^+$, а выше 200 кДж · моль$^{-1}$ этот продукт становится преобладающим. Кислород в синглетном состоянии $^1\Delta_g$ удобно также получать химическим путем в спиртовом растворе по реакции

$$H_2O_2 + ClO^- \longrightarrow Cl + H_2O + O_2(^1\Delta_g)$$

Другой химический способ состоит в разложении твердых аддуктов озона с триарилфосфитами и подобными соединениями при подходящей температуре:

$$O_3 + P(OPh)_3 \xrightarrow{-78\,^\circ C} O_3P(OPh)_3 \xrightarrow{-15\,^\circ C} O_2(^1\Delta_g) + OP(OPh)_3$$

Реакции $^1O_2$ можно разделить на три типа: 1,2-присоединение, 1,3-присоединение и 1,4-присоединение (подробнее см. [48–51]). Помимо большого значения для синтетической органической химии, синглетный кислород играет важную роль в аутоокислении полимеров (т.е. фотохимическом разложении на воздухе). Для промышленности большое значение имеют методы повышения стабильности товарных полимеров и вулканизированных каучуков. Реакции синглетного кислорода важны также для химических процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы.

14.2. Соединения кислорода

14.2.1. Координационная химия: кислород в роли лиганда

Немногие исследования в синтетической химии за последние три десятилетия наделали больше шума и сильнее повлияли на направление последующих работ, чем наблюдение Л. Васка (1963 г.), что плоский 16-электронный комплекс *транс*-$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ может действовать как обратимый переносчик кислорода в соответствии с равновесием [52]

$$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] + O_2 \rightleftharpoons [Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$$

Изучение структуры, устойчивости и поиск других металлов, образующих такие комплексы, представляли огромный теоретический интерес, так как могли послужить ключом к пониманию биохимии переносчиков кислорода — металлопротеинов гемоглобина, миоглобина, гемэритрина и гемоцианина. Такие комплексы также были интересны для изучения взаимодействий, сопровождающих гомогенное каталитическое окисление, гетерогенный катализ и действие металлоферментов. Этим вопросам посвящены несколько отличных обзоров [47, 53–64].

Комплексы металл—дикислород со стехиометрией $O_2 : M = 1 : 1$ подразделяют на два основных типа: обычно их называют Ia (надпероксо-) и IIa (пероксосоединениями). Причины такого деления станут понятны ниже (рис. 14.4). Дикислород может также образовывать комплексы в соотношении 1 : 2, в них O_2 становится мостиковым и бидентатным (Ib, IIb) (рис. 14.4). Среди этих четырех классов соединений для переходных металлов наиболее распространен тип IIa (пероксокомплексы), к которым относится и комплекс Васка; однако многие из них не могут служить обратимыми переносчиками кислорода, а некоторые образуются при депротонировании H_2O_2 (с. 591), а не путем



Рис. 14.4. Четыре основных типа координационной геометрии O_2–M. Мостиковые типы Ib и IIb выглядят совершенно одинаковыми, однако они заметно различаются двугранными углами и другими параметрами связи. См. также примечание к табл. 14.5 о недавно открытом уникальном надпероксиде с μ,η^1-мостиком

присоединения молекулярного кислорода. Напротив, мостиковые надпероксопроизводные типа Ib известны только для зеленых кобальтовых комплексов, образующихся при одноэлектронном окислении соответствующих пероксосоединений типа IIb (рис. 14.4).

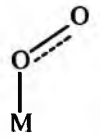
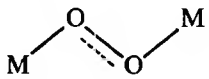
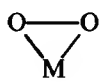
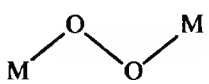
Во всех случаях образование комплексов сопровождается заметным увеличением длины связи O–O и заметным уменьшением частоты валентных колебаний ν(O–O), что можно интерпретировать как результат переноса электронов атома металла M на разрыхляющие орбитали молекулы O_2 (с. 565), что вызывает ослабление связи O–O. Оба эффекта сильнее выражены для пероксокомплексов (II), чем для надпероксокомплексов (I). Величину эффектов можно оценить, исходя из данных, приведенных в табл. 14.4 [60].

Следует подчеркнуть, что связь O–O в O_2^+ прочнее, чем в O_2, но это не означает, что O_2^+ более устойчив, чем O_2, поскольку удаление электрона из молекулы кислорода, обеспечивающее рост энергии связи, само по себе требует затраты энергии, и эта энергия больше, чем та, которая высвобождается при образовании более прочной связи. Поэтому важно не путать энергию связи и устойчивость вещества. Сравнительные данные для широкого ряда комплексов металлов с дикислородом приведены в табл. 14.5 [60,65]. Следует отметить, что расстояние O–O и колебательные спектры практически не зависят от природы металла и других присоединенных лигандов, а также от того, координирован ли фрагмент O_2 к одному или двум атомам металла-комплексообразователя. Оба класса надпероксидных комплексов характеризуются

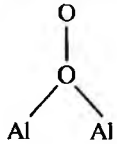
Таблица 14.4. Влияние электронной конфигурации на свойства связи в производных дикислорода

Частицы (группы)	Порядок связи	Соединение	Расстояние O–O, нм	Энергия связи, кДж · моль$^{-1}$	ν(O–O), см$^{-1}$
O_2^+	2,5	$O_2[AsF_6]$	0,1123	625,1	1858
O_2 ($^3\Sigma_g^+$)	2	O_2(г)	0,1207	490,4	1554,7
O_2 ($^1\Delta_g$)	2	O_2(г)	0,1216	396,2	1483,5
O_2^- (надпероксид)	1,5	$K[O_2]$	0,128	–	1145
O_2^{2-} (пероксид)	1	$Na_2[O_2]$	0,149	204,2	842
–OO–	1	H_2O_2(тв)	0,1453	213	882

Таблица14.5. Свойства известных комплексов дикислорода с металлами [a)]

Тип комплекса	Соотношение O_2 : M	Строение	Расстояние O–O, нм (обычный диапазон)	ν(O–O), см$^{-1}$ (обычный диапазон)
Надпероксо- Ia	1 : 1		0,125–0,135	1130–1195
Надпероксо- Ib	1 : 2		0,126–0,136	1075–1122
Пероксо- IIa	1 : 1		0,130–0,155	800–932
Пероксо- IIb	1 : 2		0,144–0,149	790–884

[a)] Реакция K_2O с Al_2Me_6 в присутствии дибензо-18-краун-6 (с. 100) дает неожиданно устойчивый анион $[(\mu,\eta^1\text{-}O_2)(AlMe_3)_2]^-$, в котором один из атомов O надпероксидного иона образует мостик между двумя атомами Al (угол Al–O–Al 128°):



В этом новом типе координации связь O–O длинная (0,147 нм) и слабая (что иллюстрирует также очень низкое значение ν(O–O), равное 851 см$^{-1}$); оба параметра по величине ближе к соответствующим параметрам пероксо-, а не надпероксокомплексов [66].

расстоянием d(O–O) и частотой колебаний ν(O–O), близкими к соответствующим величинам для надпероксидного иона; аналогичным образом эти величины для обоих классов пероксидных комплексов близки к соответствующим величинам для пероксидного иона. Однако следует отметить, что из этого общего правила есть важное исключение (см. примечание к табл. 14.5).

Надпероксокомплексы с нелинейной конфигурацией фрагмента M–O–O известны только для Fe, Co, Rh и, возможно, еще нескольких переходных металлов, в то время как комплексы типа IIa (аналоги комплекса Васка) известны почти для всех переходных металлов, за исключением металлов групп Sc и Zn и, возможно, Mn, Cr и Fe. Два типа образующихся комплексов представлены на рис. 14.5 и служат иллюстрацией следующим двум реакциям:

$$[Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2] \xrightarrow{O_2,\ py} [Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2(\eta^1\text{-}O_2)py] \quad (Ia)$$

$$[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2] \xrightarrow{O_2,\ C_6H_6} [Ir(CO)Cl(\eta^2\text{-}O_2)(PPh_3)_2] \quad (IIa)$$

По какому именно типу пойдет реакция, зависит от особенностей связывания в комплексе. Так, ни триметилфосфиновые аналоги иридиевого комплекса Васки, ни соответствующий комплекс родия состава $[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ не взаимодействуют с кислородом по этой схеме. Напротив, очень похожий комплекс $[RhCl(PPh_3)_3]$ красного цвета легко реагирует с кислородом в среде дихлорметана с отщеплением PPh_3, образуя коричневый двухъядерный двухмостиковый комплекс $[(PPh_3)_2RhCl \cdot (\mu\text{-}O_2)]_2 \cdot CH_2Cl_2$, строение которого показано на рис. 14.6, *а* [69]. Реакция с $[Pt(PPh_3)_4]$ также протекает с отщеплением PPh_3, но в этом случае образуется плоский одноядерный комплекс $[Pt(\eta^2\text{-}O_2)(PPh_3)_2]$ желтого цвета (рис. 14.6, *б*) [70].

Примером комплекса с одним пероксидным мостиком может служить двухъядерный катион $[\{Co(pydien)\}_2O_2]^{4+}$, где pydien — пентадентатный лиганд 1,9-бис(2-пиридил)-2,5,8-триазанонан $NC_5H_4CH_2N(CH_2CH_2N)_2CH_2C_5H_4N$. Комплекс легко образуется при смешивании растворов в этаноле $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, NaI и лиганда с последующей обработкой полученного раствора кислородом [71]. Строение комплекса показано на рис. 14.7. Такие комплексы с мостиковыми фрагментами O_2 образуют обычно металлы «VIII группы» — (Fe), Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt. Единственный пример комплекса элемента главной группы — это $R_2Sn(\mu\text{-}O) \cdot (\mu\text{: }\eta^1, \eta^1\text{-}O_2)SnR_2$ ($R = CH(SiMe_3)_2$) с двумя мости-

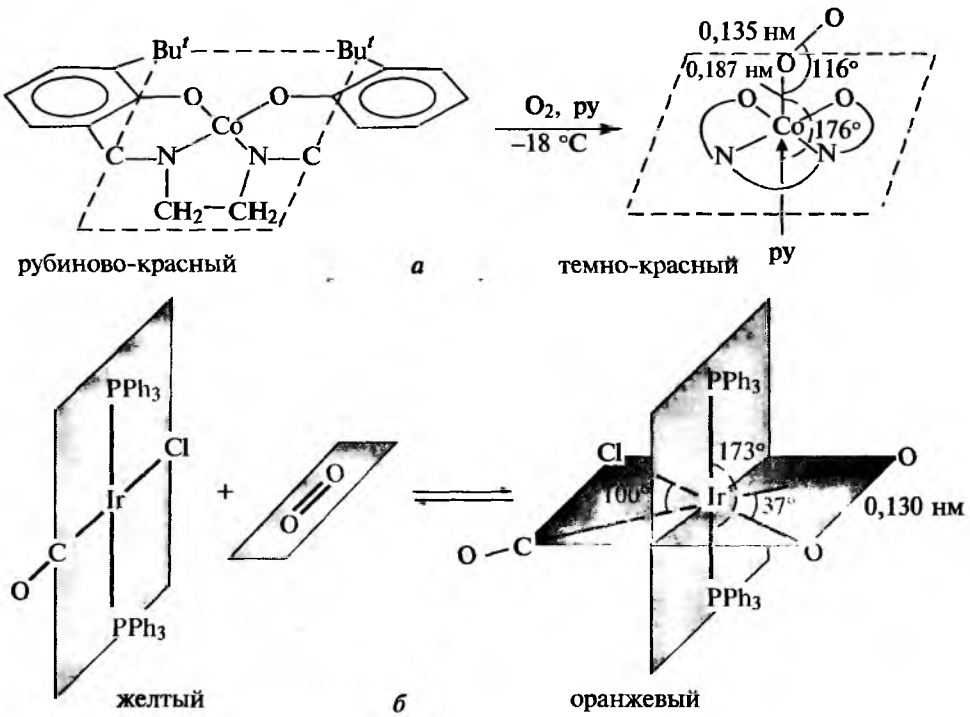


Рис. 14.5. Реакция N,N′-этиленбис(3-Bu^t-салицилидениминато)кобальта(II) с дикислородом и пиридином с образованием надпероксокомплекса $[Co(3\text{-}Bu^tSalen)_2(O_2)py]$; расположение пиридинового лиганда почти компланарное с плоскостью Co–O–O, угол между ними всего 18° [67] (*а*). Обратимая реакция образования пероксокомплекса $[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2]$; выделенные более темным цветом части комплекса точно копланарны [68] (*б*)

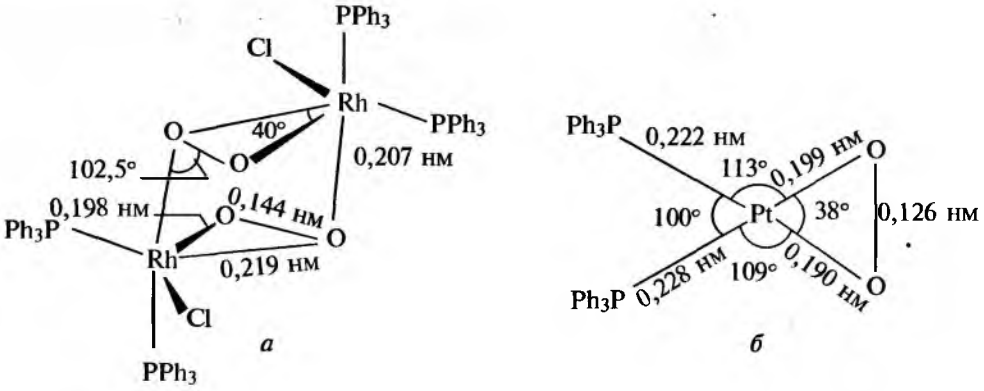


Рис. 14.6. Строение и основные параметры комплексов $[(PPh_3)_2RhCl(\mu\text{-}O_2)]_2$ (*а*) и $[Pt(O_2)(PPh_3)_2]$ (*б*). Данные для второго комплекса менее надежны из-за трудности выращивания кристаллов, пригодных для исследования, и их неустойчивости по отношению к рентгеновскому излучению (погрешность измерения длин связи ± 0,005 нм, погрешность измерения углов ± 2°)

ковыми лигандами, в котором расстояние O–O равно 0,154 нм, Sn–O_2 0,201 нм, угол Sn–O–O 103,3°; Sn–O 0,198 нм, угол Sn–O–Sn 110,3° [72].

Многие одно- и двухъядерные дикислородные комплексы пероксидного типа могут быть также получены другим способом, включающим прямую реакцию комплекса переходного металла с H_2O_2; и действительно, нет оснований считать эти комплексы отличными от тех, что образуются прямым действием кислорода. Многие такие соединения рассмотрены на с. 592 и в главах, посвященных химии переходных металлов, но один пример требует особого внимания, поскольку это первое из пероксо-производных, строение которого была изучено, причем оно включало симметричный двойной бидентатный мостик с «боковой» координацией, соединяющий атомы металла [73]. Строение и основные параметры центрального плоского фрагмента $\{LaO_2La\}$ показаны на рис. 14.8; примечательно большое расстояние O–O, оно существенно больше, чем в самóм ионе O_2^{2-} (с. 574). Бесцветное соединение $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$ было получено взаимодействием $[La\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ с Ph_3PO, причем происхождение пероксидных групп остается неясным. Такие же комплексы празеодима (которые неожиданно тоже оказались бесцветными), самария (светло-желтые), европия (оранжево-красные) и лютеция (бесцветные) были получены с хорошими выходами как в ходе аналогичных реакций, так и обработкой $[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ пероксидным соединением $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$ в молярном соотношении 2 : 1.

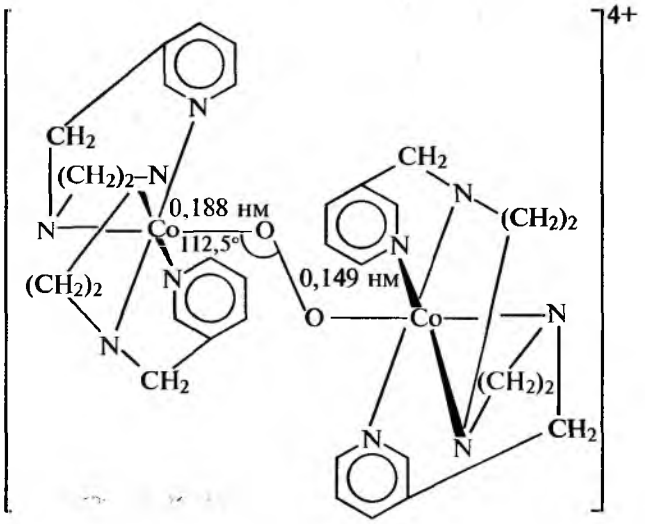


Рис. 14.7. Схематическое изображение строения двухъядерного катиона в $[\{Co(pydien)\}_2O_2]I_4$

Природа связывания металл—кислород в комплексах разных типов стала объектом широкого обсуждения [56, 58–60, 65, 74]. Электронная структура молекулы O_2 (с. 565) делает маловероятной координацию посредством обычного донорно-акцепторного процесса с использованием «ониевой» неподеленной пары электронов (от O_2 к центральному атому металла), который типичен при образовании большинства прочих донорно-акцепторных аддуктов (с. 191). Больше всего дискуссий вызывает вопрос о степени переноса электронов от металла на частично заселенные разрыхляющие орбитали O_2. Сейчас сложилось общее мнение, что

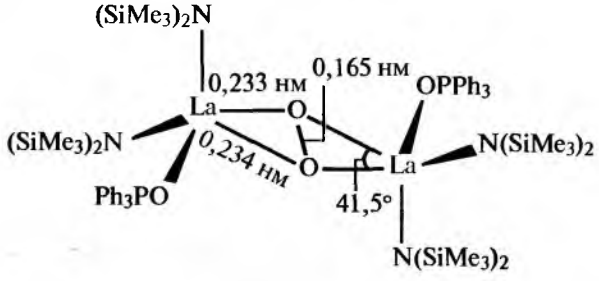


Рис. 14.8. Строение плоского центрального фрагмента мостикового пероксокомплекса $[La\{N(SiMe_3)_2\}_2(OPPh_3)]_2O_2$

существует значительное смещение электронной плотности от d_{z^2}-орбитали металла к разрыхляющим π^*-орбиталям молекулы O_2 с соответствующим повышением формальной степени окисления металла; например, $\{Co^{II}\} + O_2 \rightarrow \{Co^{III}(O_2^-)\}$. Является ли связь между металлом и дикислородом преимущественно ионной или частично ковалентной, в известной степени зависит от природы атома металла и в основном становится проблемой терминологии. Эта проблема исчезает, как только мы начинаем детально разбирать строение с позиций метода молекулярных орбиталей или рассматривать реальное распределение электронной плотности [75] (см. обсуждение этого вопроса на с. 84).

Выдающееся открытие в данной области относится к 1996 г., когда было обнаружено, что аддукт дикислорода и димеди имеет два изомера, которые представляют собой частицу с мостиковым лигандом с боковой координацией $\{Cu(\mu{:}\eta^2,\eta^2\text{-}O_2)Cu\}^{2+}$ либо циклическое ядро $\{Cu(\mu\text{-}O)_2Cu\}^{2+}$, причем их образование обусловлено кристаллизацией комплекса из дихлорметана или тетрагидрофурана соответственно. Две формы могут легко превращаться друг в друга путем расщепления и образования вновь связи O–O; расстояние O–O в двух изомерах составляет ~0,141 нм и 0,229 нм [75a]. Эти результаты чрезвычайно важны для биохимии, в частности для изучения восстановительного расщепления O_2 металлоферментами и выделения O_2 в процессе фотосинтеза.

Комплексы дикислорода интересны не только с точки зрения строения и природы связи; они вступают в разнообразные химические реакции. Как уже отмечено, некоторые из этих реакций имеют уникальное значение в биологической химии [76] и в каталитических системах. Сведения о наиболее простых неорганических реакциях можно обобщить следующим образом: водные растворы кислот дают H_2O_2, а восстановители — координационно ненасыщенные комплексы. Часто дикислородные комплексы способны окислять соединения, которые не реагируют напрямую с молекулярным кислородом, например CO, CO_2, CS_2, NO, NO_2, SO_2, RNC, RCHO, R_2CO, PPh_3 и др. Например:

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CO} [(Ph_3P)_2Pt(O_2C{=}O)]$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CO_2} [(Ph_3P)_2Pt(O_2C{=}O)]$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{CS_2} [Pt(PPh_3)_2(S_2CO)]$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{NO} [Pt(NO_2)_2(PPh_3)_2]$$

$$[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{2NO_2} [Ir(CO)Cl(NO_3)_2(PPh_3)_2]$$

$$[Ir(CO)Cl(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{SO_2} [Ir(CO)Cl(PPh_3)_2(SO_4)]$$

$$[RuCl(NO)(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{SO_2} [RuCl(NO)(PPh_3)_2(SO_4)]$$

$$[Ni(CNBu^t)_2(O_2)] \xrightarrow{4Bu^tNC} [Ni(CNBu^t)_4] + 2RNCO$$

$$[Pt(O_2)(PPh_3)_2] \xrightarrow{MeCHO} [(Ph_3P)_2Pt(O_2CHMe)]$$

$$[Ni(CNBu^t)_2(O_2)] \xrightarrow{4PPh_3} [Ni(CNBu^t)_2(PPh_3)_2] + 2Ph_3PO$$

Повышенную реакционную способность координированного дикислорода можно объяснить следующим образом.

1. Диамагнитные свойства большинства дикислородных комплексов могут облегчать вступление их в реакции с образованием диамагнитных продуктов; в противном случае они затруднены из-за требования сохранения спина.
2. Металл может удерживать O_2 и реагент в *цис*-положении, снижая энергию активации окисления, особенно в случае координационно ненасыщенных комплексов.
3. Координированный O_2 обычно частично восстановлен (до O_2^- или O_2^{2-}) и повышенная за счет этого электронная плотность может его активировать.

Чтобы оценить роль перечисленных и других возможных факторов в конкретных случаях, необходимы детальные исследования кинетики и механизма реакций.

14.2.2. Вода

Введение

Вода, без преувеличения, — самое распространенное, доступное и наиболее изученное из всех химических веществ. Ее вездесущность, исключительное значение для жизни человека и ее способность так легко переходить из жидкого в твердое и газообразное состояния обеспечили ей выдающееся положение в мыслях людей, начиная с древней-

ших времен. Вода играет огромную роль в большинстве мифов и служит символическим очищающим и возрождающим средством во многих великих религиях даже в настоящее время. В религии древней Месопотамии, старейшей из тех, по которым у нас есть памятники письменности (~2000 лет до н.э.), богиня первичного моря Намму была «матерью, породившей небо и землю», она была также матерью бога воды Энки — одного из четырех главных богов, управляющих Вселенной. В иудейско-христианской традиции [77] «Дух Бога движется по поверхности вод» и творение продолжается созданием «небесной тверди посреди вод», чтобы отделить небо от земли. Там же (как и в легендах многих других народов) очень выразительно описан Всемирный потоп [78]. Деятельность Иоанна Крестителя [79] и традиционные омовения мусульман перед молитвой — свидетельство глубокого ритуального значения воды.

Светские философы также признавали уникальную природу воды. Так, Фалес Милетский, которого принято считать родоначальником классической традиции в древнегреческой философии, около 585 г. до н.э. провозгласил, что вода — единственный фундаментальный «принцип» природы. Его знаменитое изречение гласит: «Это из воды в разных ее формах состоят земля, атмосфера, небо, горы, боги и люди, звери и птицы, трава и деревья, и животные — вплоть до червей, бабочек и муравьев. Все они не более чем различные формы воды. Молитесь воде!» Хотя на современный взгляд это звучит странно и даже дико, не стоит забывать, что морские беспозвоночные на самом деле на 96–97% состоят из воды, а человеческий эмбрион в первый месяц жизни содержит 93% воды по весу. Аристотель считал воду одним из четырех элементов, помимо земли, воздуха и огня, и это представление о фундаментальной и элементарной природе воды продержалось вплоть до эпохальных экспериментов Г. Кавендиша и других ученых второй половины XVIII в. (с. 39, 561), показавших, что вода является соединением водорода и кислорода [80].

Распространение воды в природе и ее запасы

Водные ресурсы распределены на поверхности Земли очень неравномерно, и вода сильно различается по чистоте (табл. 14.6). Есть пустынные регионы, где выпадает мало осадков и отсутствуют постоянные водоемы, в то же время океаны, вода

Таблица 14.6. Мировые запасы воды (расчет)

Ресурсы	Объем, 10^3 км^3	% от общего количества
Соленые воды		
Океаны	1348000	97,330
Соленые озера и внутренние моря	105 [а]	0,008
Пресная вода		
Полярные льды и глетчеры	28200	2,04
Подземные воды	8450	0,61
Озера	125 [б]	0,009
Почвенные воды	69	0,005
Атмосферный водяной пар	13,5	0,001
Реки	1,5	0,0001
Всего	1385000	100,0

[а] Каспийское море — 75% этой величины.
[б] Более половины этого количества находится в четырех крупнейших озерах мира: Байкал — 26 000; Танганьика — 20 000; Ньяса — 13 000; Верхнее — 12 000 км^3.

которых содержит в растворенном виде многие соли, покрывают обширные участки Земного шара; они содержат 97% всех запасов воды и имеют площадь $3{,}61 \cdot 10^8$ км^2 (70,8% всей поверхности Земли). Менее чем 2,7% от всех поверхностных вод нашей планеты приходится на пресную воду; это в основном ледяная шапка Антарктиды и в меньшей степени Арктика. Антарктические ледники покрывают $1{,}5 \cdot 10^7$ км^2; по площади это больше, чем вся континентальная Европа до Урала ($1{,}01 \cdot 10^7$ км^2), США вместе с Аляской и Гавайями ($0{,}94 \cdot 10^7$ км^2) или Австралия ($0{,}77 \cdot 10^7$ км^2). Они содержат примерно $(2{,}5–2{,}9) \cdot 10^7$ км^3 пресной воды. Если эти ледники растопить, все реки Земли будут обеспечены водой более чем на 800 лет. Каждый год около 5000 айсбергов общей массой 10^{12} т (и объемом 10^{12} м^3) отрываются от глетчеров и ледяных шельфов Антарктиды. Каждый айсберг содержит приблизительно 200 млн т чистой пресной воды. Если такой айсберг отбуксировать со скоростью 1–2 км/час, можно доставить 30% этой воды в целости и сохранности в Австралию, причем стоимость этой воды будет в 10 раз меньше, чем в случае обычно применяемых методов опреснения [81]. Транспортировка на судах битого льда из полярных регионов — альтернативный вариант доставки льда, использовалась с перерывами вплоть до конца XIX в.

Пресноводные озера Земли содержат $1{,}25 \cdot 10^5$ км^3 пресной воды, более половины которой приходится на четыре крупнейших озера. Бесчисленные бо-

лее мелкие озера, ручьи и реки кажутся ничтожными по сравнению с этими гигантами, однако жизнь людей в большей степени зависит именно от повсеместно распространенных малых водных ресурсов, которые в целом все еще превышают потребности человека, а также всего растительного и животного мира. В то же время возникают острые локальные проблемы, обусловленные продолжительными засухами, загрязнением поверхностных вод, заселением более засушливых, пустынных регионов.

Действительно, засухи в определенных районах происходят с древних времен, а загрязнение локальных водных ресурсов стало поводом для беспокойства и предметом деятельности законодателей уже в 1847 г. (Великобритания). К счастью, в настоящее время качество потребляемой воды в большинстве регионов постоянно улучшается (после периода крайнего упадка около сорока лет назад). Между тем мировое сообщество обеспокоено вопросом, в состоянии ли вносимые капиталовложения решить проблемы загрязнения воды [82–85] (см. также с. 448).

Очистка и повторное использование воды сегодня стали важной отраслью промышленности [86]. Методы водоподготовки зависят от источника, предполагаемого использования и требуемого объема. К счастью, человеческий организм очень спокойно относится к изменениям в составе питьевой воды; во многих местах она содержит свыше 0,5 г · $л^{-1}$ растворенных твердых веществ (табл. 14.7). Предварительная водоподготовка состоит в коагуляции (путем внесения квасцов или хлорированного $FeSO_4$ для образования хлопьевидного осадка $Al(OH)_3$ или $Fe(OH)_3$), фильтровании, умягчении (удалении Mg^{II} и Ca^{II} ионообменным способом) и дезинфекции хлорированием (т. 2, с. 144) или озонированием (с. 570). В индустриально развитых странах потребление воды в промышленности по крайней мере в 10 раз превышает потребление для бытовых нужд. Более того, некоторые технологические процессы в промышленности требуют использования значительно более чистой воды, чем для бытовых нужд. В частности, вода, питающая котлы высокого давления, должна отвечать стандарту по чистоте на уровне 99,999998%, т.е. иметь не более $2 \cdot 10^{-6}$% примесей. Эта вода по степени очистки превосходит уран в ядерном реакторе, самое чистое золото или лучшие аналитические реагенты и уступает лишь полупроводниковым германию и кремнию. Однако, в отличие от германия и кремния, воду получают мегатоннами в день.

Таблица 14.7. Стандарты Всемирной организации здравоохранения для питьевой воды

Вещество	Максимальное желательное содержание, мг · $л^{-1}$	Максимальное допустимое содержание, мг · $л^{-1}$
Общее содержание растворенных твердых веществ	500	1500
Магний	30	150
Кальций	75	200
Хлориды	20	60
Сульфаты	200	400

Использование морской воды и воды соленых источников для получения пресной воды также приобретает все большее значение. Обычная пресная вода, получаемая при выпадении атмосферных осадков, не удовлетворяет нужд растущего населения Земли, особенно в полупустынных регионах; поэтому опреснение воды осуществляют во все возрастающих масштабах, чтобы обеспечить нормальное водопотребление в таких местах, как засушливые части Аравийского полуострова. Наиболее часто применяемые методы опреснения — дистилляция (многостадийная перегонка) и ионообменная технология, включая электродиализ и обратный осмос (гиперфильтрацию). Чрезвычайно важное значение этой области химии иллюстрирует тот факт, что том «Опреснение воды» справочника Гмелина [87], где дан обзор 14 000 статей, опубликованных до 1973–1974 гг., уже стало необходимо дополнить новым 360-страничным томом, где собраны материалы еще 4000 статей, появившихся в последующие 4 года [88]. Самое старое письменное сообщение об использовании опреснения относится к библейским временам [89].

Физические свойства и строение

Вода — летучая подвижная жидкость, обладающая рядом аномальных свойств, которые обусловлены наличием множества водородных связей (с. 57). В газовой фазе молекула H_2O имеет валентный угол 104,5° (близкий к тетраэдрическому) и межатомное расстояние 0,0957 нм; дипольный момент 1,84 Д. Некоторые свойства жидкой воды представлены в табл. 14.8 вместе со свойствами тяжелой воды D_2O и тритиевого аналога T_2O (с. 46). Обращают на себя внимание высокая температура кипения (ср. с H_2S и др.), а также температура, отвечающая максимальной плотности воды, и ее существенная зависимость от изотопного состава воды.

Таблица 14.8. Некоторые физические свойства H_2O, тяжелой воды D_2O и T_2O (при 25 °C) [a)]

Свойство	H_2O	D_2O	T_2O
Молекулярная масса	18,0151	20,0276	22,0315
Т. пл., °C	0,00	3,81	4,48
Т. кип., °C	100,00	101,42	101,51
Температура, отвечающая максимальной плотности, °C	3,98	11,23	13,4
Максимальная плотность, $г \cdot см^{-3}$	1,0000	1,1059	1,2150
Плотность (25 °C), $г \cdot см^{-3}$	0,99701	1,1044	1,2138
Давление пара, мм рт. ст.	23,75	20,51	~19,8
Вязкость, сантипуаз	0,8903	1,107	—
Диэлектрическая проницаемость ε	78,39	78,06	—
Удельная электропроводность (20 °C), $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	—	—
Ионное произведение $[H^+][OH^-]$	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-15}$	$\sim 6 \cdot 10^{-16}$
Константа электролитической диссоциации $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$	$1,821 \cdot 10^{-16}$	$3,54 \cdot 10^{-17}$	$\sim 1,1 \cdot 10^{-17}$
Теплота ионизации, $кДж \cdot моль^{-1}$	56,27	60,33	—
$\Delta H^\circ_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	−285,85	−294,6	—
$\Delta G^\circ_{обр}$, $кДж \cdot моль^{-1}$	−237,19	−243,5	—

[a)] Тяжелая вода (с. 46) в настоящее время производится в количестве многих тысяч тонн; ее используют как охлаждающий агент и как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, поскольку ее поперечное сечение захвата намного меньше, чем у обычной воды: $\sigma_H = 332$ мб, $\sigma_D = 0,46$ мб (1 миллибарн = 10^{-21} $см^{-1}$).

К числу необычных и важных свойств воды относятся также высокая диэлектрическая проницаемость и заметная ионная диссоциация. Подвижность ионов $[H_3O]^+$ и $[OH]^-$ в воде аномально высока: $350 \cdot 10^{-4}$ и $192 \cdot 10^{-4}$ $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при 25 °C ($(50–75) \cdot 10^{-4}$ $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ для большинства других ионов). Причина этого в механизме, включающем перескок протонов и переориентацию с участием ионов и цепей из объединенных водородными связями молекул растворителя (эстафетная проводимость).

Влияние водородных связей проявляется также в аномально больших значениях теплоты и энтропии испарения ($\Delta H_{исп} = 44,02$ $кДж \cdot моль^{-1}$ и $\Delta S_{исп} = 118,8$ $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$), высоком поверхностном натяжении (71,97 $дин \cdot см^{-1}$, т.е. 71,97 $мН \cdot м^{-1}$) и довольно большой вязкости. Энергия водородных связей, рассчитанная разными способами, составляет от 5 до 50 $кДж \cdot моль^{-1}$, а в среднем примерно 20 $кДж \cdot моль^{-1}$. Следует также учитывать, что в структуре жидкой воды молекулы объединены водородными связями с малым числом (2–3) соседних, это объясняет аномально низкую плотность воды (в случае обычной плотноупакованной жидкости для молекул такого же размера и массы плотность должна составлять примерно 1,84 $г \cdot см^{-3}$). Структура жидкой воды изучается уже в течение более шестидесяти лет; первая правдоподобная модель была предложена в классической работе Дж. Бернала и Р. Фаулера [90]. Несмотря на многочисленные рентгеноструктурные, нейтронографические, спектроскопические исследования (ИК и КР) и теоретические расчеты термодинамических свойств на основе разных моделей, некоторые детали структуры все еще остаются спорными. Нет даже общего мнения о том, состоит ли жидкая вода из смеси двух или более видов частиц с различной степенью полимеризации или ее лучше описывать как непрерывную структуру с сильно нелинейными водородными связями [91].

Когда вода замерзает, образующаяся кристаллическая форма определяется условиями процесса. Известно по крайней мере девять разных структурных форм льда, фазовые соотношения между ними представлены на рис. 14.9. Кристаллизация жидкой или газообразной воды при атмосферном давлении дает обычный гексагональный лед (I_h), а при очень низких температурах (от –120 до –140 °C) водяной пар кристаллизуется в кубической форме льда I_c. Соотношение между этими двумя формами такое же, как между тридимитом и кристобалитом (SiO_2, с. 322), хотя в обеих формах льда протоны разупорядочены.

Многие формы льда, образующиеся при высоком давлении, также похожи на структуры диоксида кремния (табл. 14.9); в формах II, VIII и IX протоны упорядочены (две последние — низкотемпературные формы льда-VII и льда-III соответственно, в которых протоны разупорядочены). От-

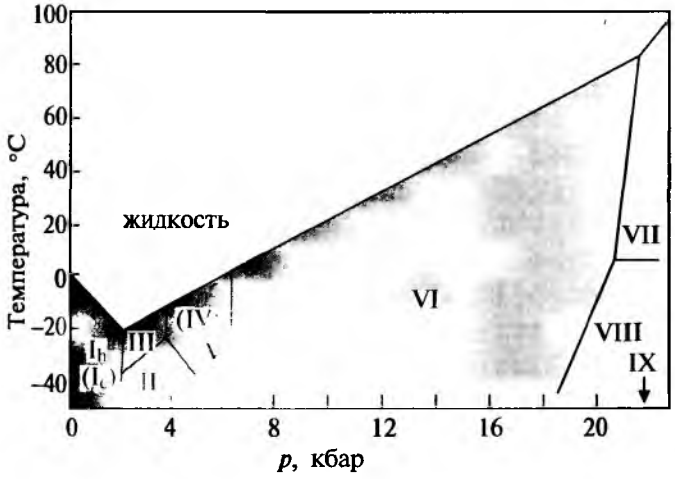


Рис. 14.9. Часть фазовой диаграммы льда (метастабильное равновесие показано пунктирной линией)

метим также, что полиморфные формы высокого давления VI и VII могут существовать при температурах до 80 °C; как и следовало ожидать, все формы высокого давления обладают существенно большей плотностью, чем лед-I. Стеклообразная форма льда может быть получена конденсацией водяного пара при температуре –160 °C или ниже.

В «нормальном» гексагональном льде I_h каждый атом O окружен почти правильным тетраэдром из четырех других атомов кислорода (три на расстоянии 0,2765 нм и один (вдоль оси *c*) — 0,2752 нм). Все углы O–O–O близки к 109,5°; по данным нейтронографии угол H–O–H близок к 105°, это означает, что атомы водорода несколько смещены от векторов O–O. Более детальное описание положения разупорядоченных атомов водорода затруднительно. Для фаз II и IX с упорядоченными протонами нейтронографическое исследование тоже дает угол H–O–H ~105°, в то время как углы O–O–O составляют 88° и 99° соответственно. Более подробное описание можно найти в ссылках в монографии [92].

Таблица 14.9. Структурные соотношения в полиморфных модификациях льда [92]

Полиморфная модификация	Аналогичная форма кремнезема	Плотность, $г \cdot см^{-3}$	Упорядоченное (O) или разупорядоченное (D) положение
I_h	Тридимит	0,92	D
I_c	Кристобалит	0,92	D
II	—	1,17	O
III	Китит	1,16	D
IX	Китит		O
IV	См. примечание [а]	—	—
V	Аналоги неизвестны	1,23	D
VI	Эдингтонит [б, в]	1,31	D
VII	Кристобалит [в]	1,50	D
VIII	Кристобалит [в]		O

[а] В случае H_2O метастабилен; в случае D_2O существование модификации установлено.
[б] Эдингтонит — это $BaAl_2Si_3O_{10} \cdot 4H_2O$ (см. [92], т. 3, с. 156).
[в] Структура состоит из двух взаимопроникающих кристаллических решеток.

Как видно из табл. 14.8. и 14.9, лед-I_h необычен, поскольку его плотность меньше плотности жидкой фазы, с которой он находится в равновесии (свойство, которое имеет решающее значение для сохранения жизни в воде). Когда лед-I_h плавится, в решетке, образованной атомами кислорода с КЧ 4 и объединенной в целое только водородными связями, последние начинают разрушаться (примерно одна из четырех). Этот процесс продолжается по мере нагревания жидкости, вследствие чего становится возможной более плотная упаковка молекул, что в свою очередь ведет к *возрастанию* плотности. Этот эффект противоположен действию теплового движения молекул, которое приводит к расширению жидкости; в результате возникает максимум плотности при 3,98 °C. Дальнейшее нагревание уменьшает плотность, хотя и медленно, поскольку тепловое расширение начинает преодолевать противоположное влияние дальнейшего разрушения водородных связей. Качественное объяснение очевидно, но количественные расчеты плотности, вязкости, диэлектрической проницаемости и т.д. для H_2O, D_2O и их смесей остаются очень трудным делом.

Ранее считалось, что чистый лед имеет низкую, но измеримую электропроводность порядка $1 \cdot 10^{-10}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при –10 °C. Однако теперь установлено, что такая электропроводность обусловлена почти исключительно дефектами поверхности, а после их удаления лед оказался изолятором с неизмеримо малой проводимостью [93].

Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты

Многие соли кристаллизуются из водных растворов не как безводные соединения, а в виде определенных гидратов. В то же время другие твердые фазы содержат различное количество ассоциированной воды, демонстрируя почти непрерывный ряд по степени ассоциации или связывания молекул воды с другими компонентами кристаллов. Удобно выделить пять крайних типов взаимодей-

ствия, хотя границы между ними размыты и неопределенны и многие соединения могут быть отнесены к нескольким типам одновременно.

1. *Молекулы H_2O координированы в катионном комплексе.* Это, по-видимому, наиболее распространенный класс; примерами могут служить $[Be(OH_2)_4]SO_4$, $[Mg(OH_2)_6]Cl_2$, $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ и т.п. Атом металла часто имеет степень окисления +2 или +3, невелик по размерам и обладает высокой координирующей способностью. Иногда наблюдается дальнейшее взаимодействие с образованием водородной связи между аквакатионом и анионом, особенно если последний — остаток оксокислоты, например в квасцах $\{[M(OH_2)_6]^+[Al(OH_2)_6]^{3+}[SO_4]_2^{2-}\}$ и родственных соединениях Cr^{3+}, Fe^{3+} и др.

Частицы состава $[H(OH_2)_n]^+$, (H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и $H_9O_4^+$) — это особый случай, когда катионом служит протон (см. с. 586).

2. *Молекулы H_2O соединены водородными связями с оксоанионами.* Этот тип встречается сравнительно редко; классический пример — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и, вероятно, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Так, в гидратированном сульфате меди одна из молекул воды удерживается более прочно, чем остальные четыре (которые могут быть удалены при выдерживании над P_4O_{10} или нагреванием при пониженном давлении); пятая может быть удалена только нагреванием соединения выше 350 °C (или до 250 °C в вакууме). В кристаллической структуре соединения каждый атом меди координирован четырьмя молекулами H_2O и двумя группами $\{SO_4\}$ в *транс*-октаэдрическом положении (рис. 14.10). Пятая молекула воды не связана с атомом меди, а образует водородные связи (Н-донор) с двумя группами $\{SO_4\}$ у соседних атомов меди и еще две водородные связи (Н-акцептор) с молекулами воды в *цис*-положении у одного из атомов меди. Таким образом, она играет объединяющую роль в связывании различных частиц в непрерывную решетку.

3. *Кристаллизационная вода.* Иногда гидратация катиона либо аниона требуется для того, чтобы достичь лучшей совместимости по размерам частиц, составляющих кристаллическую решетку, и нередко пустóты сформированной таким образом решетки заполняются дополнительными молекулами воды. Так, хотя LiF и NaF — безводные соли, фториды более тяжелых щелочных металлов могут образовывать гидраты определенного состава $MF \cdot nH_2O$ ($n = 2$ и 4 для K; 1,5 для Rb; 2/3 и 1,5 для Cs). Напротив, хлориды KCl, RbCl и CsCl всегда безводные, в то время как LiCl может образовывать гидраты с 1, 2, 3 и 5 молекулами воды; известен также гидрат $NaCl \cdot 2H_2O$. Роль молекул воды, заполняющих пространство, еще более очевидна в случае очень больших частиц, таких как анионы гетерополикислот (т. 2, с. 346), например $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$.

4. *Цеолитная вода.* Большие полости в каркасных силикатах (с. 334) могут легко заполняться молекулами воды. Поскольку специфическое сильное взаимодействие отсутствует, «степень гидратации» может меняться непрерывно и в очень широких пределах. Набухание ионообменных смол и глинистых минералов (с. 332) тоже является примером образования неспецифических гидратов переменного состава.

5. *Клатратные гидраты* [94]. Основную структурную идею цеолитов («хозяин», принимающий «гостей» — молекулы воды) можно инвертировать следующим образом. Поскольку различные формы льда (с. 581) формально родственны формам кремнезема (с. 322), то и $(H_2O)_n$ может образовывать различные структуры с большими полостями. Таким образом, структура самой воды позволяет ей выступать в роли «хозяина» по отношению к различным молекулам-«гостям». Так, полиэдрические каркасы с полостями разного размера могут быть получены из элементарных ячеек, содержащих $12H_2O$, $46H_2O$, $136H_2O$ и т.д. В первой из них (рис. 14.11) наблюдается кубическое расположение 24-вершинных полостей, каждая из которых представляет собой усеченный октаэдр с гранями из атомов кислорода, а каждая молекула H_2O участвует в образовании двух соседних полостей (т.е. $24/2 = 12H_2O$). В центре каждой полости имеется пространство для молекул «гостя» G, т.е. в центре куба и в каждой вершине, что отвечает стехиометрии $[G(G_8)_{1/8}] \cdot 12H_2O$, или $G \cdot 6H_2O$, как в $H[PF_6] \cdot 6H_2O$. Эту структуру можно сравнить с алюмосиликатным каркасом ультрамарина (с. 337).

В более сложном каркасе, включающем 46 молекул H_2O, имеется 6 одинаковых крупных полостей и еще две полости несколько меньшего размера. Если все они заполнены, то на молекулу «гостя» приходится 46/8 молекул воды; т.е. $G \cdot 5^3/_4 H_2O$, как для клатратов, полученных при высоком давлении для G = Ar, Kr, CH_4, H_2S. Если заполняются только крупные полости, то получается формула $G \cdot 7\,^2/_3 H_2O$; она близка к составу классического гидрата хлора, который получил Гемфри Дэви и исследовал Майкл Фарадей. В настоящее время установлено, что состав данного соединения отвечает формуле $Cl_2 \cdot 7\,^1/_4 H_2O$ (заполняется также ~20% более мелких пустот).

В полиэдре, образованном 136 молекулами H_2O, имеется 8 больших и 6 малых полостей. Если

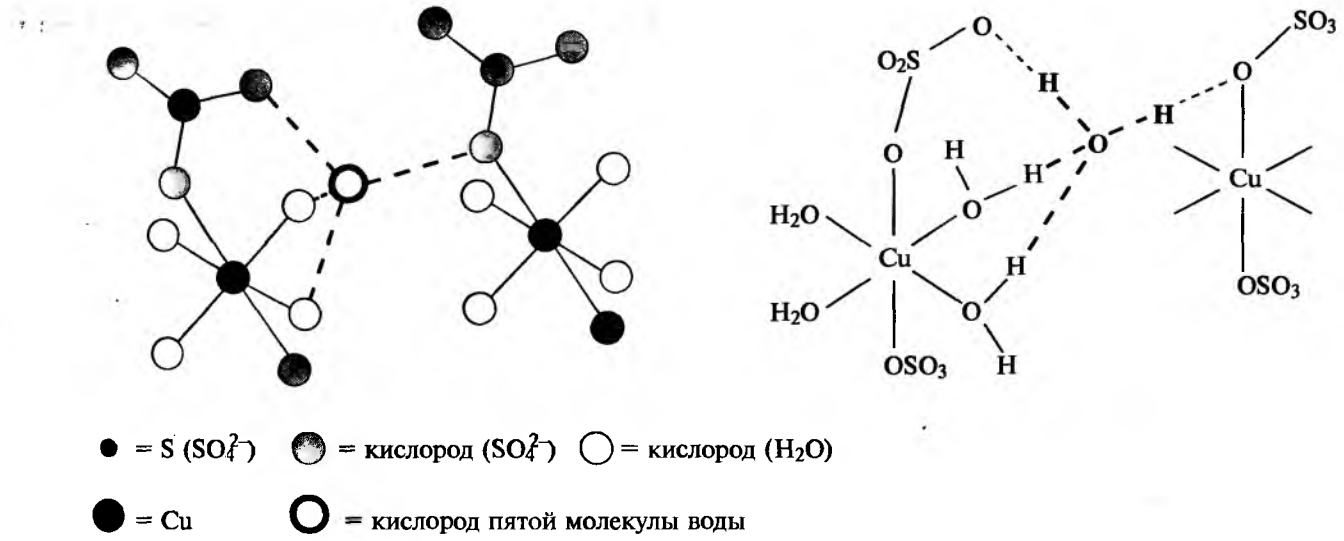


Рис. 14.10. Два варианта изображения повторяющихся структурных единиц в $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, показывающие расположение лигандов вокруг атома меди и окружение «особой» молекулы воды

заполнены только большие полости, получится $G \cdot 17H_2O$ ($17 = 136/8$), например $CHCl_3 \cdot 17H_2O$ и $CHI_3 \cdot 17H_2O$. Если же полости двух видов заполняют молекулы разного размера, получаются такие соединения, как $CHCl_3 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$. В случае частичного заселения полостей или при частичном замещении воды в каркасе другими соединениями, способными участвовать в водородных связях (например, $[NMe_4]F \cdot 4H_2O$, $[NMe_4]OH \cdot 5H_2O$, $Bu_3^nSF \cdot 20H_2O$, а также $[N(изо\text{-}C_5H_{11})_4]F \cdot 38H_2O$), возможно образование многих более сложных производных. Подробное описание структуры соединений можно найти в монографии [92], а их промышленное применение обсуждается в книге [94].

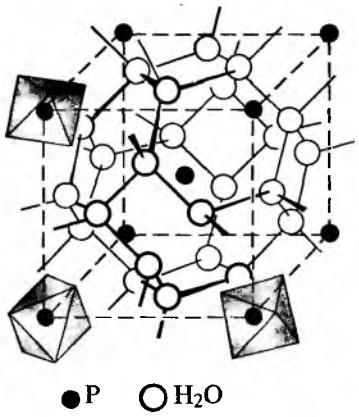


Рис. 14.11. Кристаллическая структура $H[PF_6] \cdot 6H_2O$: показана полость, образованная 24 молекулами воды, атомы О которых располагаются в виде усеченного октаэдра. Октаэдрические частицы $[PF_6]^-$ занимают центр и вершины кубической элементарной ячейки, т.е. ион $[PF_6]^-$ располагается в центре каждой полости [92]

Химические свойства

Вода — прекрасный растворитель, поскольку имеет высокую диэлектрическую проницаемость и ярко выраженную склонность сольватировать растворенные вещества. Многие соединения, как гидраты, так и безводные вещества, растворяются в воде, образуя растворы электролитов, содержащие гидратированные катионы и анионы. Однако детальное обсуждение соотношений растворимости, свободной энергии и энтальпии ионной гидратации, температурной зависимости растворимости и влияния растворенных ионов на структуру водородных связей растворителя выходит за рамки данной книги. Преимущественно ковалентные соединения, такие как EtOH, CH_3COOH, Me_2CO, $(CH_2)_4O$ и т.п., могут иметь высокую или даже неограниченную растворимость в воде, что обусловлено образованием водородных связей растворяемого вещества и растворителя. Ковалентные соединения типа HCl растворяются в воде с образованием ионных растворов за счет гетеролитического расщепления с образованием гидратированных ионов H_3O^+ и Cl^-; процесс растворения иногда сопровождается расщеплением на ионы самого растворителя с образованием, например, $[H_3O]^+[BF_3(OH)]^-$ (с. 191). Из-за высокого сродства к кислороду, которое проявляется у многих элементов, часто происходит сольволитическое расщепление (гидролиз) «ковалентных» и «ионных» связей:

$$P_4O_{10}(тв) + xH_2O \longrightarrow 4H_3PO_4(aq) \quad (с.\ 471)$$

$$AlCl_3(тв) + xH_2O \longrightarrow [Al(OH_2)_6]^{3+}(aq) + 3Cl^-(aq) \quad (с.\ 217)$$

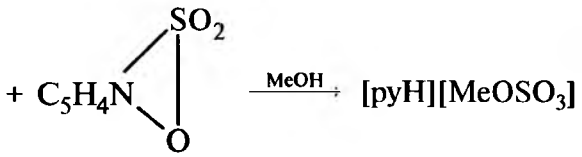
Такие реакции рассмотрены в соответствующих главах данной книги при описании отдельных соединений. Особенно важное место среди них занимают реакции получения гидридов различных элементов при гидролизе некоторых сульфидов (с получением H_2S), нитридов (с получением NH_3), фосфидов (PH_3), карбидов (C_nH_m), боридов (B_nH_m) и т.д. Существуют хорошие обзоры по гидрометаллургии (извлечению металлов из рудного сырья с использованием водных растворов при сравнительной низкой температуре) [94а], гидротермальным синтезам [94б] и применению воды в сверхкритическом состоянии как реакционной среды для проведения химических процессов [94в].

Другая важная реакция (между H_2O, I_2 и SO_2) служит основой количественного определения воды, когда она присутствует в малых количествах. Реакция, впервые изученная Р. Бунзеном в 1835 г., была введена в аналитическую практику Карлом Фишером в 1935 г.; Фишер ошибочно полагал, что каждый моль I_2 эквивалентен двум молям H_2O:

$$2H_2O + I_2 + SO_2 \xrightleftharpoons{MeOH,\ py} 2HI + H_2SO_4$$

На самом деле реакция протекает количественно только в присутствии пиридина; метанол (растворитель) тоже участвует в реакции, что приводит к стехиометрическому соотношению 1 : 1 между I_2 и H_2O, а именно:

$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3py \longrightarrow 2pyHI$$



Устойчивость такого реагента существенно возрастает при замене MeOH на $MeOCH_2CH_2OH$; последний и служит основой «реактива Фишера», применяемого в настоящее время [95].

Помимо простого растворения, ионной диссоциации и сольволиза первостепенное значение для химии водных растворов имеют еще два типа реакций: кислотно-основные взаимодействия (с. 53) и окислительно-восстановительные реакции. В воде атом кислорода находится в своей низшей степени окисления –2. Стандартные восстановительные потенциалы (с. 407) кислорода в кислом и щелочном растворах приведены в табл. 14.10 [96] и показаны на диаграмме (рис. 14.12). Важно помнить, что если ионы H^+ или OH^- участвуют в электродной полуреакции, то электродный потенциал зависит от pH. Так, для первой реакции из табл. 14.10: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $E^\circ = 1{,}229$ В, а реальный потенциал при 25 °C рассчитывается по уравнению

$$E = 1{,}229 + 0{,}05916 \lg([H^+] \cdot \{p(O_2)\}^{1/4})$$

где $[H^+]$ — концентрация катионов водорода в моль · $л^{-1}$, $p(O_2)$ — парциальное давление газообразного кислорода в атм. При pH 14 значение потенциала уменьшается до 0,401 В (рис. 14.12). Подобным образом для полуреакции $H^+ + e^- \rightleftharpoons {}^1/_2H_2$, E° при pH 0 равен нулю (по определению), а при любых других концентрациях катионов водорода

$$E = -0{,}05916 \lg(\{p(H_2)\}^{1/2}/[H^+])$$

где $p(H_2)$ — парциальное давление газообразного водорода в атм. Значение потенциала при pH 14 снижается до –0,828 В.

В термодинамически стабильных водных растворах теоретически не должно существовать окислителей с потенциалом выше, чем для пары O_2/H_2O, и восстановителей с потенциалом, имеющим значение ниже, чем у пары H^+/H_2. Однако по причинам, связанным с кинетикой процесса и существованием перенапряжения, эти пределы следует расширить примерно на 0,5 В, как это показано штриховыми линиями на рис. 14.12; такая оценка области устойчивости окислителей и восстановителей в водном растворе более реальна. Вне этих пределов более сильные окислители (например, F_2, $E^\circ = 2{,}866$ В) окисляют воду до O_2, а более сильные восстановители (например, металлический K,

Таблица 14.10. Стандартные восстановительные потенциалы кислорода

Кислые растворы (pH 0)	E°, В	Щелочные растворы (pH 14)	E°, В
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,695	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	−0,076
$O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$	−0,105	$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$	−0,563
$HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	1,495	$O_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons HO_2 + OH^-$	0,413
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,776	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	0,878
$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons OH + H_2O$	0,71	$HO_2^- + H_2O + e^- \rightleftharpoons OH + 2OH^-$	−0,245
$OH + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,85	$OH + e^- \rightleftharpoons OH^-$	2,02

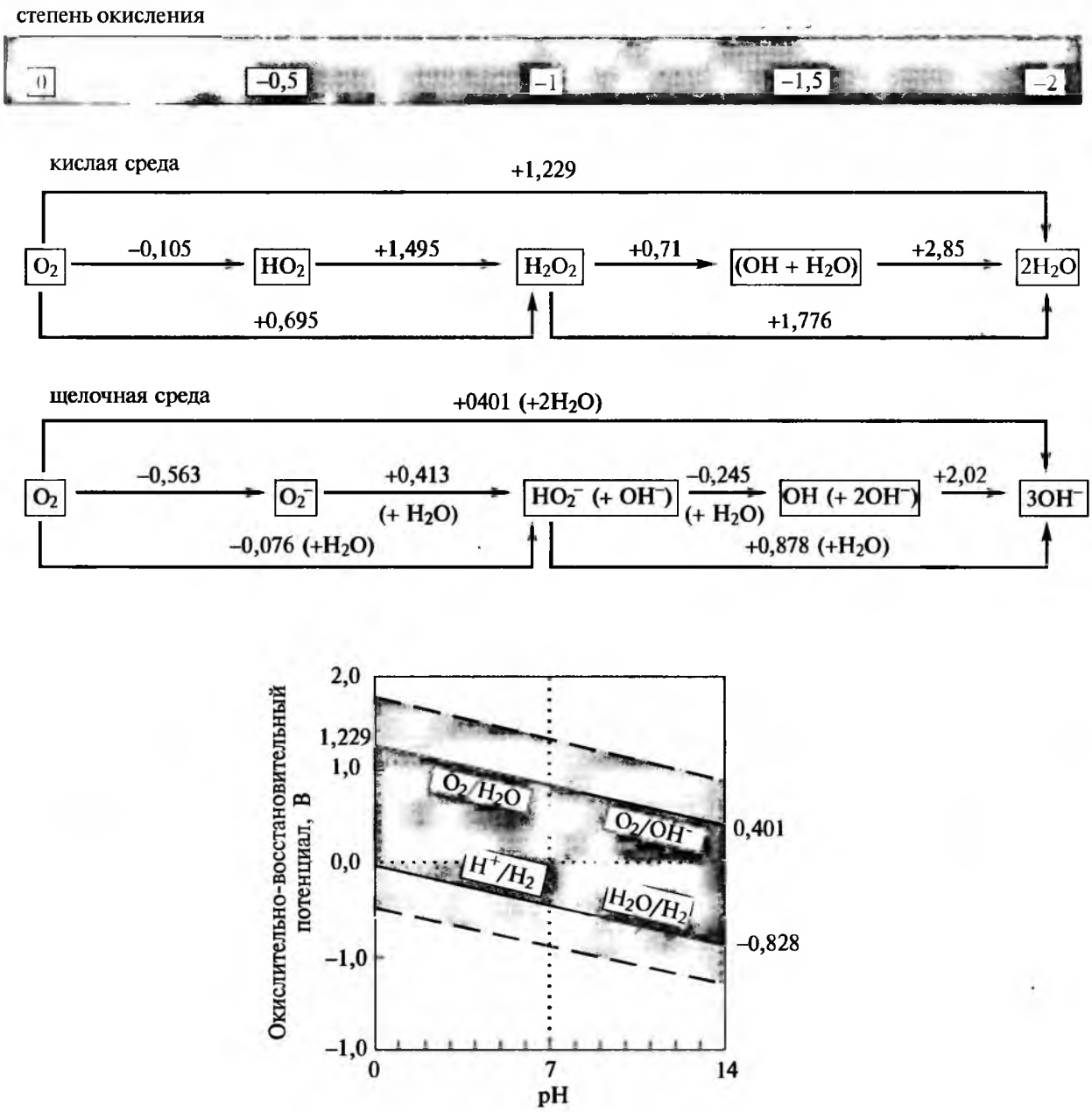


Рис. 14.12. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов пар O_2/H_2O и H^+/H_2 (или O_2/OH^- и H_2O/H_2) в зависимости от pH (сплошные линии). Штриховые линии, лежащие на 0,5 В выше и ниже сплошных линий, показывают приблизительные практические пределы значений потенциалов для окислителей и восстановителей в водных растворах, когда сам растворитель окисляется до O_2(г) или восстанавливается до H_2(г)

$E^\circ = -2{,}931$ В) высвобождают из нее водород. Иногда требуется преодолевать еще бо́льшие активационные барьеры, и тогда реакции идут только при повышенных температурах (например, $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, с. 289).

Кислотно-основное поведение водных растворов уже рассмотрено ранее (с. 53). Ионная диссоциация воды хорошо изучена (табл. 14.8) и формально может быть представлена уравнением

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

По теории Брёнстеда (с. 56), растворы с концентрацией H_3O^+ выше, чем в чистой воде, являются кислотами (доноры протонов), а растворы, обогащенные OH^-, — основаниями (акцепторы протонов). Такая же классификация следует из кислотно-основной теории сольвосистем, оперирующей концентрациями характеристических катионов и анионов растворителя H_3O^+ и OH^- — сольвокислот и сольвооснований. По теории Льюиса, H^+ — акцептор электронной пары (кислота), а OH^- — донор электронной пары (основание или лиганд)

(с. 191). Разные определения приводят к расхождениям только в других системах (неводных или без растворителя), особенно если используется апротонная среда, например N_2O_4 (с. 426), BrF_3 (т. 2, с. 178) и т.д.

Рассматривая ряд изоэлектронных частиц (8 валентных электронов) и соответствующие значения сродства к протону в газовой фазе (A_{H^+}, кДж · моль$^{-1}$) [97]:

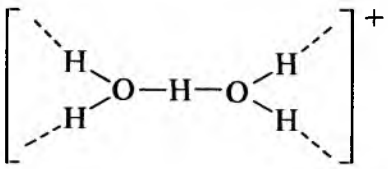
$$O^{2-} \xrightarrow[(-2860)]{H^+} OH^- \xrightarrow[(-1650)]{H^+} H_2O \xrightarrow[(-695)]{H^+} H_3O^+$$

следует отметить, что только три последних частицы устойчивы в водных растворах. Это вызвано тем, что сродство к протону у O^{2-} настолько велико, что он немедленно отрывает протон от молекулы растворителя, образуя OH^-; как следствие, оксиды никогда не растворяются в воде, не вступая с ней в реакцию, а те из них, которые не взаимодействуют с водой, практически полностью нерастворимы в ней:

$$O^{2-}(тв) + H_2O(aq) \longrightarrow 2OH^-(aq);\ K > 10^{22}$$

Степень гидратации протона и гидроксид-иона в водном растворе была предметов бурных дискуссий [98]. Почти несомненно, что она меняется (как и для многих других ионов) и получаемое гидратационное число зависит как от принятого определения данной величины, так и от выбранного экспериментального метода определения. Присутствие H_3O^+ надежно устанавливается методами колебательной спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{17}O раствора $HF/SbF_5/H_2{}^{17}O$ в SO_2; при температуре –15 °С наблюдается квартет, который превращается в синглет при подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами, $J(^{17}O–^1H)$ 106 Гц [99]. В кристаллических гидратах присутствуют хорошо изученные частицы ряда H_3O^+, $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ и $H_{13}O_6^+$, т.е. $[H(H_2O)_n]^+$, где $n = 1–4$, 6 [100]. Рентгеноструктурное исследование показало присутствие H_3O^+ в моногидратах HCl, HNO_3 и $HClO_4$, в моно- и дигидрате серной кислоты $[H_3O][HSO_4]$ и $[H_3O]_2[SO_4]$. Как и следовало ожидать, катионы H_3O^+ имеют пирамидальную форму подобно изоэлектронной молекуле NH_3, но значения углов H–O–H в значительной степени меняются из-за водородных связей, пронизывающих кристаллы, и составляют 117° в хлориде, 112° в нитрате, 101°, 106° и 126° в $[H_3O][HSO_4]$ [92]. Аналогичным образом меняются длины водородных связей O–H···O; они составляют 0,266 нм в нитрате, 0,254–0,265 нм в $[H_3O][HSO_4]$ и 0,252–0,259 нм в $[H_3O]_2[SO_4]$. Наиболее устойчивая из известных в настоящее время солей гидроксония — это белый кристаллический комплекс $[H_3O]^+[SbF_6]^-$, полученный добавлением стехиометрического количества воды к раствору SbF_5 в безводном HF [101]; он разлагается, не плавясь, при нагревании до 357 °С. Аналогичное соединение $[H_3O]^+[AsF_6]^-$ разлагается при 193 °С.

Дважды гидратированный протон впервые был обнаружен в составе $HCl \cdot 2H_2O$ (1967 г.) и $HClO_4 \cdot 2H_2O$ (1968 г.); теперь подобных примеров известно не менее двух дюжин. Структура частицы схематически показана ниже; конформация может меняться от зигзагообразной в случае перхлората до почти заслоненной для $[H_5O_2]Cl \cdot H_2O$ с промежуточной формой для хлорида. В случае $[H_5O_2]_3^+[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ обнаруженное почти плоское расположение семи атомов катиона — это результат разупорядочения в кристаллах. Расстояние O–H···O, равное обычно 0,240–0,245 нм, для темно-желтого кристаллического соединения состава $[NEt_4]_3[H_5O_2][Mo_2Cl_8H][MoCl_4O(H_2O)]$ составляет всего 0,234 нм — это пример одной из самых коротких связей O–H···O [102]. Детальное изучение кристаллической структуры гидратов гексафторосиликата водорода $H_2[SiF_6] \cdot nH_2O$ ($n = 4$; 6; 9,5) показало, что на самом деле они представляют собой вещества с формулами $[H_5O_2]_2[SiF_6]$, $[H_5O_2]_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ и $[H_5O_2][H_7O_3][SiF_6] \cdot 4{,}5\,H_2O$ [103].



Ионы $[H_7O_3]^+$ и $[H_9O_4]^+$ обнаружены в соединении $HBr \cdot 4H_2O$, которое имеет неожиданно сложную формулу $[H_9O_4]^+[H_7O_3]^+(Br^-)_2 \cdot H_2O$. Строение этих катионов показано на рис. 14.13; видно, что бромид-ион существенно смещает четвертую молекулу воды второго катиона и дает фактически нейтральную частицу $[(H_3O)_2H^+Br^-]$, объединенную водородными связями. Дискретные ионы $[H_7O_3]^+$ обнаружены к настоящему времени примерно в дюжине комплексов; хороший пример — темно-зеленый комплекс $[NEt_4]_2[H_7O_3]_2[Ru_3Cl_{12}]$, в котором два расстояния O–H···O равны 0,245 нм и 0,255 нм, а угол O–O···O равен 115,9° [104]. Такие же геометрические параметры характерны и для гексафторосиликата [103].

Самый крупный из изученных к настоящему времени протонированных кластеров молекул

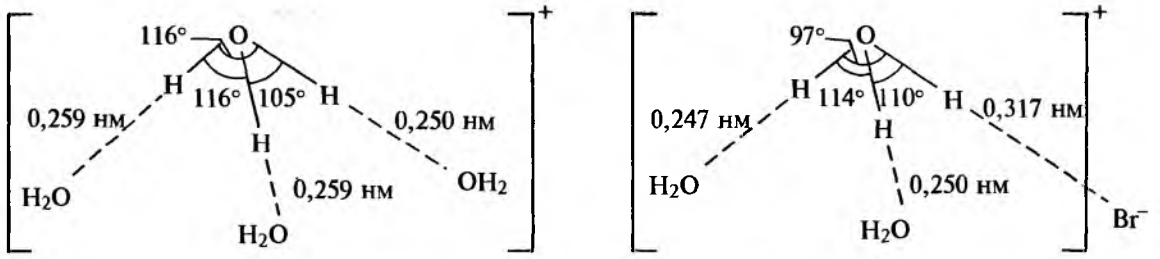
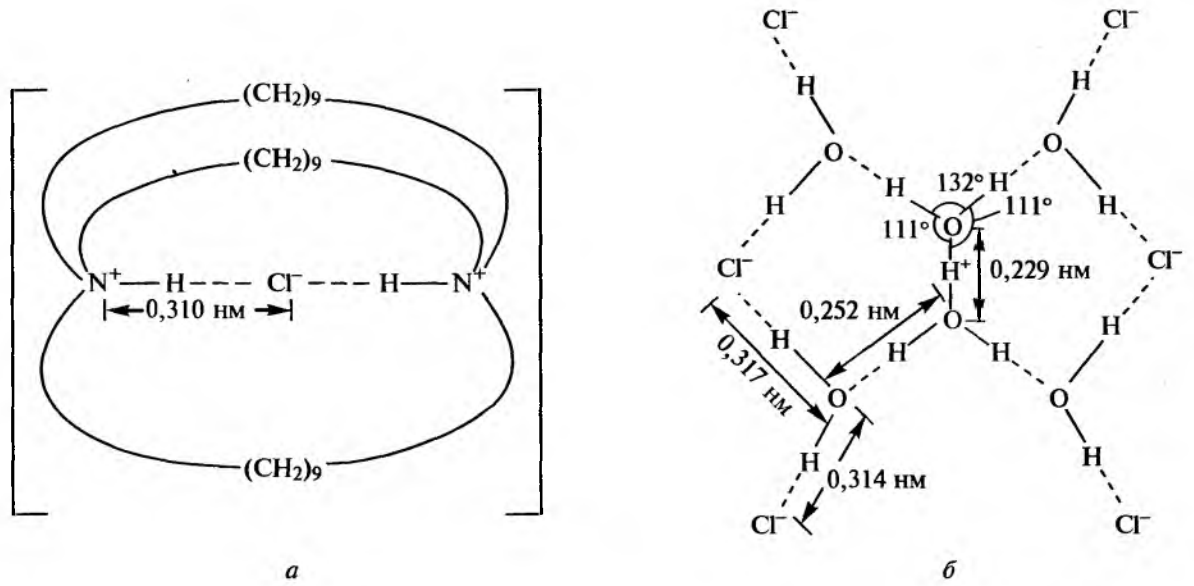


Рис. 14.13. Схематическое изображение строения частиц $[H_9O_4]^+$ и $[H_7O_3]^+\cdots Br^-$ в $HBr\cdot 4H_2O$; указаны валентные углы и расстояния O–H···O (O–H···Br)



а *б*

Рис. 14.14. Схематическое изображение строения «клеточного» катиона $[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]^+$ (*а*) и строения иона $[H_{13}O_6]^+$ (*б*); показаны водородные связи с окружающими его хлорид-ионами. Ион $[H_{13}O_6]^+$ имеет симметрию C_{2h} с очень короткими расстояниями в центральном фрагменте O–H–O, который находится в центре симметрии

воды — это дискретный катион $[H_{13}O_6]^+$, образующийся при кристаллизации соединения с клеточным строением $[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]^+Cl^-$ из 10%-ного раствора соляной кислоты [105]. Строение «клеточного» катиона показано на рис. 14.14; элементарная ячейка содержит $4\{[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl]Cl[H_{13}O_6]Cl\}$. Гидратированный протон характеризуется коротким симметричным фрагментом O–H–O в центре симметрии и четырьмя более длинными несимметричными связями O–H···O с четырьмя другими молекулами воды. Катион $[H_{13}O_6]^+$ в целом объединен с остальной частью кристаллической решетки посредством водородных связей обычной длины с окружающими хлорид-ионами. Из этих разнообразных примеров ясно, что устойчивость более крупных гидратов протона увеличивается в присутствии больших катионов и/или анионов (противоионов) в кристаллической решетке. Устойчивость может также увеличиваться за счет особенностей строения самого кластерного катиона, как это прекрасно подтверждают частицы $[H_{41}O_{20}]^+$ и $[H_{43}O_{21}]^+$ [106]: эти стабильные группировки включают центральный атом {H} или фрагмент $\{H_3O\}$, который находится внутри пентагонального додекаэдра $\{(H_2O)_{20}\}$, построенного за счет водородных связей; положительный заряд может перемещаться посредством перескока протона, т.е. $[H(OH_2)_{20}]^+$ или $[H_3O(OH_2)_{20}]^+$.

Гидратированные формы гидроксид-иона изучены значительно хуже, хотя моногидрат $[H_3O_2]^-$ был обнаружен в смешанной соли сложного состава $Na_2[NEt_3Me][Cr\{PhC(S)=N(O)\}_3]\cdot {}^1/_2NaH_3O_2\cdot 18H_2O$, которая получается при добавлении $[NEt_3Me]I$ к раствору трис(тиобензогидроксимато)хромата(III) в водном растворе NaOH [107]. Это соединение склонно терять воду при комнатной температуре, но рентгеноструктурное исследование указывает на присутствие центросимметричного аниона $[HO–H–OH]^-$ (рис. 14.15). Связи в центральном фрагменте O–H–O очень короткие (0,229 нм) и скорее всего симметричны, хотя центральный атом водорода не был локализован на карте электронной плотности соединения.

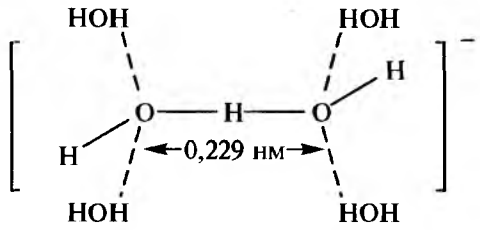


Рис. 14.15. Строение центросимметричного иона $[H_3O_2]^-$; показано расположение более длинных водородных связей с соседними молекулами воды

Следует отметить, что $[H_3O_2]^-$ изоэлектронен дифторид-иону $[F–H–F]^-$, который тоже характеризуется очень короткими симметричными водородными связями с расстоянием F···F 0,227 нм (с. 64).

Поливода

Рассказ о поливоде — это захватывающая история огромного количества работ, выполненных для получения и изучения соединения, в конечном счете признанного несуществующим. В период между 1966 и 1973 гг. вслед за публикацией Б.И. Дерягина (СССР) по работе, сделанной в предшествующие годы [108], было опубликовано свыше 500 научных статей по проблеме поливоды. Предполагаемое соединение, называемое аномальной водой, ортоводой, поливодой, сверхводой, циклиметрической водой, сверхплотной водой, водой II и водой-X, было получено в минимальном количестве конденсацией очищенной «обычной воды» в тонких свежевытянутых стеклянных капиллярах с диаметром 1–3 мкм.

Вскоре обнаружились термодинамические трудности, препятствующие самому существованию соединений подобного рода, и ученые предположили, что поливода на самом деле — это взвесь геля диоксида кремния, выщелоченного из стекла (материала капилляра) [109], хотя такая возможность была исключена некоторыми ранними исследователями. Весь арсенал физико-химической аппаратуры был привлечен к решению данной проблемы, и в конце концов было установлено, что аномальные свойства вызваны примесью коллоидной кремниевой кислоты и растворенными соединениями Na, K, Ca, B, Si, N (нитрат), O (сульфат) и Cl (хлорид), извлеченными из стекла агрессивным воздействием конденсирующейся воды [110]. Имеется очень полный, снабженный аннотированными ссылками обзор, который прослеживает историю дискуссий по этому вопросу и рассматривает причины, по которым он так долго не разрешался [111].

14.2.3. Пероксид водорода

Пероксид водорода впервые получен в 1818 г. Ж.Л. Тенаром, который обрабатывал пероксид бария кислотами (с. 121) и затем удалял избыток воды выпариванием при пониженном давлении. Позднее то же соединение было получено гидролизом пероксодисульфатов, полученных электролитическим окислением подкисленных сульфатных растворов при высокой плотности тока:

$$2HSO_4^-(aq) \xrightarrow{-2e^-} HO_3SOOSO_3H(aq) \xrightarrow{2H_2O} 2HSO_4^- + H_2O_2$$

Такой процесс теперь больше не используют, за исключением тех случаев, когда в лаборатории получают D_2O_2:

$$K_2S_2O_8 + 2D_2O \longrightarrow 2KDSO_4 + D_2O_2$$

В промышленном масштабе H_2O_2 сейчас получают почти исключительно самоокислением 2-алкилантрахинонов (см. дополнение 14.3).

Физические свойства

Чистый пероксид водорода — это почти бесцветная (очень бледно-голубая) жидкость, менее летучая и несколько более плотная и вязкая, чем вода. Наиболее важные физические свойства пероксида водорода приведены в табл. 14.11 (аналогичные данные для H_2O см. с. 580). Это соединение смешивается с водой в любом соотношении и образует гидрат состава $H_2O_2 \cdot H_2O$ (т. пл. –52 °C). Добавление воды повышает и без того высокую диэлект-

Таблица 14.11. Некоторые физические свойства пероксида водорода [a)]

Свойство	Значение
Т. пл., °C	–0,41
Т. кип., °C (экстрапол.)	150,2
Давление пара (25 °C), мм рт. ст	1,9
Плотность (тв. при –4,5 °C), г · см$^{-3}$	1,6434
Плотность (жидк. при 25 °C), г · см$^{-3}$	1,4425
Вязкость (20 °C), сантипуаз	1,245
Диэлектрическая проницаемость ε (25 °C)	70,7
Электропроводность (25 °C), Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	$5{,}1 \cdot 10^{-8}$
$\Delta H°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	–187,6
$\Delta G°_{обр}$, кДж · моль$^{-1}$	–118,0

[a)] Для D_2O_2: т. пл. +1,5 °C; $d_{20} = 1{,}5348$ г · см$^{-3}$; $\eta_{20} = 1{,}358$ сантипуаз.

рическую проницаемость H_2O_2 (70,7) до максимального значения 121 при ~35% H_2O_2, т.е. существенно выше, чем диэлектрическая проницаемость самой воды (78,4 при 25 °С).

В газовой фазе молекула H_2O_2 принимает скошенную форму с двугранным углом 111,5° (рис. 14.16, *а*). Это следствие взаимного отталкивания связей O–H и неподеленных пар электронов каждого из двух атомов кислорода. Действительно, H_2O_2 — самая маленькая молекула с затрудненным вращением вокруг одинарной связи; энергетические барьеры вращения составляют 4,62 и 29,45 кДж · моль$^{-1}$ для *транс-* и *цис*-конформации соответственно. Скошенная форма сохраняется в жидком состоянии, несомненно, изменяясь под действием водородных связей, а в кристаллическом состоянии при –163 °С по данным нейтронографического исследования [112] молекула имеет параметры, приведенные на рис. 14.16, *б*. Двугранный угол, особенно чувствительный к наличию водородных связей, уменьшается от 111,5° в газовой фазе до 90,2° в кристаллическом H_2O_2; фактически эта величина проходит полный интервал значений от 90° до 180° (плоская *транс*-конформация) в разных твердых фазах, содержащих молекулы H_2O_2 (табл. 14.12). Расстояние O–O в H_2O_2 соответствует этой величине для одинарной связи (с. 574).

Таблица 14.12. Двугранный угол H_2O_2 в некоторых кристаллических производных

Соединение	Двугранный угол, градусы
H_2O_2(тв)	90,2
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	101,6
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	103,4
$H_2O_2 \cdot 2H_2O$	129
$Li_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180
$Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180
$NH_4F \cdot H_2O_2$ [114]	180

Химические свойства

В H_2O_2 степень окисления кислорода равна –1 (средняя между O_2 и H_2O) и, как показывают значения восстановительных потенциалов (с. 584), в водных растворах H_2O_2 должен самопроизвольно диспропорционировать. В чистой жидкости протекает реакция

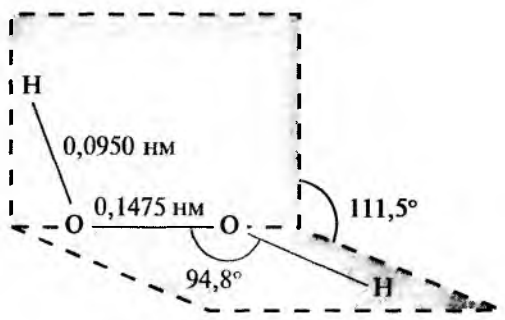
$$H_2O_2(ж) \longrightarrow H_2O(ж) + {}^1/_2O_2(г);$$

$$\Delta H^\circ = -98{,}2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

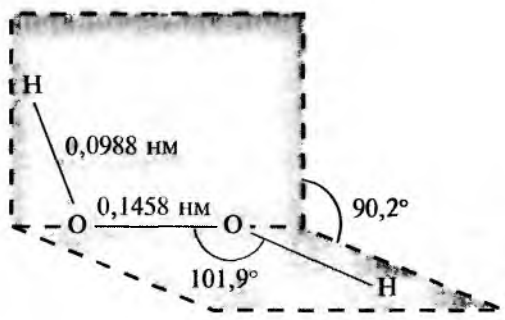
$$\Delta G^\circ = -119{,}2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

На самом деле без катализаторов соединение разлагается чрезвычайно медленно, но реакцию катализируют металлические поверхности (Pt, Ag), MnO_2, следы щелочи (извлеченной из стекла), вот почему H_2O_2 обычно держат в пластиковых или парафинированных сосудах и добавляют стабилизаторы, например мочевину. Даже следовое количество пыли может вызвать разложение со взрывом, поэтому все операции с безводным H_2O_2 или его концентрированными растворами следует вести в «беспылевых» условиях и в отсутствие ионов металлов. Удобным «носителем» H_2O_2 в некоторых реакциях может служить аддукт $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$.

Химия пероксида водорода богата и разнообразна, поскольку он способен, во-первых, быть как окислителем, так и восстановителем (и в кислой, и в щелочной среде), во-вторых, взаимодействовать с протоном в кислотно-основных реакциях, образуя соли катиона пероксония $(H_2OOH)^+$, гидропероксид-иона $(OOH)^-$ и пероксид-иона $(O_2)^{2-}$; в-третьих, участвовать в реакциях с образованием пероксокомплексов металлов и анионов пероксокислот.



а Газовая фаза

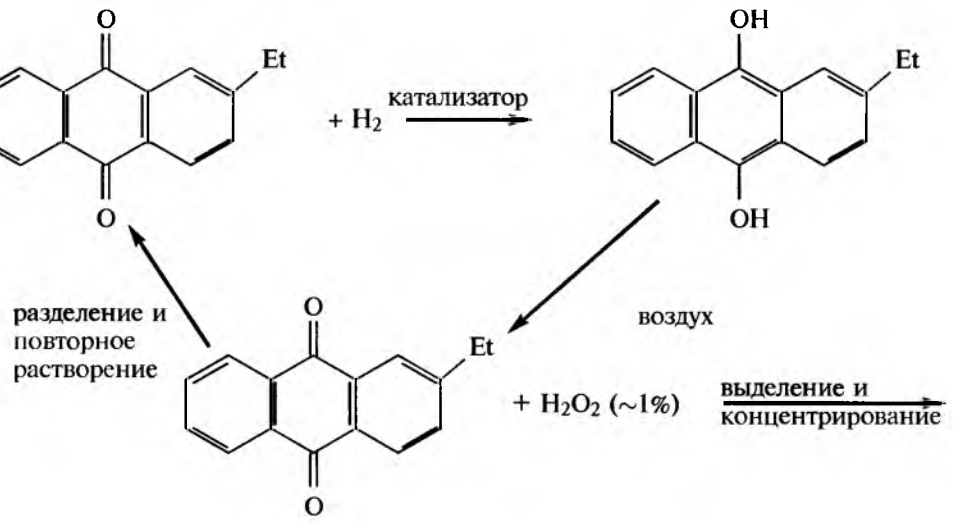


б Твердая фаза

Рис. 14.16. Строение молекулы H_2O_2 в газовой фазе (*а*) и в кристаллическом состоянии (*б*)

Дополнение 14.3. Получение и применение пероксида водорода [113]

Пероксид водорода — один из основных химических продуктов, он производится в количестве многих тысяч тонн по технологическому циклу, введенному на заводах германского концерна «И.Г. Фарбениндустри» около 60 лет назад. Поскольку используемые объемы растворителей и органического сырья в несколько сотен раз превышают объем получаемого пероксида водорода, экономические показатели процесса определяются минимизацией потерь. Основной процесс включает растворение 2-этилантрахинона в смеси эфира и углеводорода или спирта и углеводорода и восстановление водородом с помощью никеля Ренея или палладиевого катализатора на подложке до соответствующего хинола. Затем катализатор отделяют и хинол без катализатора снова окисляют в потоке воздуха:



Полученный H_2O_2 экстрагируют водой и доводят концентрацию до ~30% (по массе) перегонкой при пониженном давлении. Для повышения концентрации до 85% нередко применяют дополнительную перегонку при пониженном давлении.

Мировое производство (в пересчете на 100%-ный H_2O_2) приблизилось к 1,9 млн т в 1994 г., причем половина приходится на Европу и одна пятая — на США. Самая старая и все еще самая большая область применения H_2O_2 — отбеливание тканей, бумажной пульпы, соломы, масел и жиров и т.д. Использование H_2O_2 в быту для осветления волос и в качестве мягкого дезинфицирующего средства несколько снизилось. Пероксид водорода широко применяется в производстве химикатов, особенно пероксобората (с. 196) и пероксокарбоната натрия, которые входят в состав большинства бытовых моющих средств, по крайней мере в Великобритании и Европе. Обычно эти составы включают 15–25% пероксосолей; такая практика менее распространена в США, где их концентрация, если они вообще входят в состав, обычно меньше 10%.

В производстве органических продуктов H_2O_2 используют для получения эпоксидных соединений, пропиленоксида и капролактонов для стабилизаторов поливинилхлорида и полиуретанов, в производстве органических пероксосоединений — инициаторов полимеризации, вулканизаторов и отвердителей; в синтезе особо чистых реактивов, таких как гидрохинон, фармацевтических препаратов (например, цефалоспорина) и пищевых продуктов (например, винной кислоты).

Быстро растет применение H_2O_2 в экологических целях, таких как очистка выбросов путем обработки бытовых и промышленных отходов, например цианидов, дурнопахнущих сульфидов, восстановление окислительной функции сточных вод. Производство H_2O_2 в США для этих и родственных целей повысилось за 10 лет (1984–1994 гг.) с 126 до 360 тыс. т. Пероксид водорода в существенной степени вытеснил хлор как промышленный отбеливатель, поскольку при разложении H_2O_2 образуются только H_2O и O_2. Объемы потребления H_2O_2 для разных целей в Северной Америке (1991 г.) таковы: обработка бумажной пульпы и бумаги — 49%, химические производства — 15%, экологические надобности — 15%, ткани — 8%, иное — 13%.

Способность H_2O_2 служить и окислителем, и восстановителем хорошо известна в аналитической химии. Типичные примеры (не только из области аналитической химии) таковы:

Окислитель в кислой среде:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2H_2O$$

Подобным образом $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$,

$SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, $NH_2OH \longrightarrow HNO_3$ и т.п.

Восстановитель в кислой среде:

$$MnO_4^- + 2^1/_2H_2O_2 + 3H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 2^1/_2O_2$$

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \longrightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2$$

Окислитель в щелочной среде:

$$Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Mn^{4+} + 2OH^-$$

Восстановитель в щелочной среде:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H_2O + O_2$$

$$2Fe^{3+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O + O_2$$

$$KIO_4 + H_2O_2 \longrightarrow KIO_3 + H_2O + O_2$$

Следует отметить: если H_2O_2 действует как восстановитель, всегда образуется O_2. Иногда при этом возникает хемилюминесценция в красной области спектра; если молекула дикислорода образуется в синглетном состоянии (с. 565), например:

Кислая среда:

$$HOCl + H_2O_2 \longrightarrow H_3O^+ + Cl^- + {}^1O_2{}^* \longrightarrow h\nu$$

Щелочная среда:

$$Cl_2 + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2Cl^- + 2H_2O + {}^1O_2{}^* \longrightarrow h\nu$$

Каталитическое разложение H_2O_2 в водном растворе, упомянутое на с. 589, также может рассматриваться как окислительно-восстановительный процесс, и фактически большинство гомогенных катализаторов этой реакции являются окислительно-восстановительными парами, в которых окислитель может окислить H_2O_2 (при этом восстанавливаясь сам), а восстановитель может восстанавливать H_2O_2 (сам при этом окисляясь). Таким образом, исходя из данных, приведенных на с. 584, любой комплекс с восстановительным потенциалом между +0,695 и +1,776 В в кислой среде будет катализировать реакцию разложения H_2O_2 Например:

Fe^{3+}/Fe^{2+}, $E° = +0{,}771$ В

$$2Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{-2H^+} 2Fe^{2+} + O_2$$

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+} 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

Суммарная реакция: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

$Br_2/2Br^-$, $E° = +1{,}078$ В

$$Br_2 + H_2O_2 \xrightarrow{-2H^+} 2Br^- + O_2$$

$$2Br^- + H_2O_2 \xrightarrow{+2H^+} Br_2 + 2H_2O$$

Суммарная реакция: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

Экспериментальное изучение многих таких реакций с применением ^{18}O показало незначительный обмен между H_2O_2 и H_2O; и весь кислород O_2, образующийся когда H_2O_2 выступает в роли восстановителя, получается из него; таким образом, окислитель не разрывает связь O–O, а просто удаляет электроны. Однако не все реакции относятся к гетеролитическим; иногда в них участвуют свободные радикалы, например в системе Ti^{3+}–H_2O_2 и в реактиве Фентона (Fe^{2+}–H_2O_2). Наиболее важные свободные радикалы — это OH и HO_2.

Пероксид водорода — несколько более сильная кислота, чем вода; в разбавленном водном растворе $pK_a = 11{,}65 \pm 0{,}02$ (это значение сравнимо с третьей константой диссоциации H_3PO_4, с. 484):

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-;$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 2{,}24 \cdot 10^{-12}$$

Наоборот, H_2O_2 намного слабее как основание, нежели вода (примерно в 10^6 раз), и приведенное ниже равновесие сильно смещено вправо:

$$H_3O_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + H_3O^+$$

В соответствии с этим соли пероксония $H_3O_2^+$ не могут быть получены из водных растворов, однако их выделяют в виде твердых белых веществ из сильнокислотных безводных растворителей (HF/SbF_5 и HF/AsF_5), например [115]:

$$H_2O_2 + HF + MF_5 \longrightarrow [H_3O_2]^+[MF_6]^-$$

$$H_2O_2 + HF + 2SbF_5 \longrightarrow [H_3O_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$$

Эти соли полностью разлагаются уже при комнатной температуре или чуть выше, например:

$$2[H_3O_2][SbF_6] \xrightarrow{45\,°C} 2[H_3O][SbF_6] + O_2$$

Ион $[H_2OOH]^+$, т.е. $(H_3O_2)^+$, изоэлектронен H_2NOH, по данным колебательной спектроскопии он имеет такую же (C_s) симметрию.

Депротонирование H_2O_2 дает HO_2^-; гидропероксиды щелочных металлов существуют в растворе. Жидкий аммиак тоже действует как депротонирующий реагент и образует с H_2O_2 твердое белое вещество состава NH_4OOH (т. пл. 25 °C); ИК-спектроскопия показывает присутствие ионов NH_4^+ и HO_2^- в твердом веществе, однако в расплаве обнаружены только молекулы NH_3 и H_2O_2, объединенные водородными связями [116]. Двукратное депротонирование дает ион O_2^{2-}, это стандартный

способ получения пероксидов переходных металлов [53].

Многие такие соединения рассматриваются в главах, посвященных переходным металлам, а здесь необходимо только отметить, что природа получаемых продуктов очень сильно зависит от условий, что объясняется сочетанием возможных кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций в системе. Например, введение H_2O_2 в щелочные растворы хромата(VI) дает устойчивый продукт красного цвета — парамагнитный тетрапероксохромат(V)-ион $[Cr^{V}(O_2)_4]^{3-}$ ($\mu = 1{,}80\ \mu_B$), в то время как обработка пероксидом водорода хромата(VI) в кислой среде с последующей экстракцией эфиром и пиридином дает нейтральный пероксохроматный(VI) комплекс $[Cr^{VI}(py)O(O_2)_2]$, который обладает слабым не зависящим от температуры парамагнетизмом (примерно $0{,}5\ \mu_B$). Строение этих двух комплексов показано на рис. 14.17, где также представлена структура коричневого комплекса диперокcотриамминхрома(IV) $[Cr^{IV}(NH_3)_3(O_2)_2]$ ($\mu = 2{,}80\ \mu_B$), получаемого обработкой любого из первых двух комплексов избытком раствора аммиака или непосредственно добавлением пероксида водорода к водно-аммиачному раствору $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Другие методы получения пероксидов металлов, не связанные с депротонированием H_2O_2, включают прямое восстановление O_2 при сгорании электроположительных щелочных и щелочноземельных металлов в кислороде (с. 88, 121). Совсем недавно был получен K_2O_2 (бесцветное кристаллическое вещество) как побочный продукт в синтезе ортонитрата K_3NO_4 (с. 439) путем продолжительного нагревания KNO_3 и K_2O в серебряном тигле при температуре выше 400 °C [120]. Расстояние O–O оказалось равным 0,1541(6) нм, т.е. заметно больше, чем ~0,150 нм (ранее найденное значение для пероксидов щелочных металлов, см. табл. 14.4, с. 574).

Еще одно недавнее достижение — синтез H_2O_3 (HOOOH — озоновый аналог H_2O_2) с выходом 40%. Этот процесс идет при замене O_2 на O_3 в стандартном синтезе H_2O_2 через 2-этилантрахинон при –78 °C (см. с. 590). Полученный H_2O_3 начинает разлагаться примерно при –40 °C с образованием кислорода $^1\Delta(O_2)$, но значительно более устойчив (вплоть до +20 °C) в среде $MeOBu^t$ и подобных растворителей [121].

Пероксоанионы обсуждаются в разделах, посвященных соответствующим элементам: пероксобораты (с. 196), пероксонитраты (с. 428), пероксофосфаты (с. 477), пероксосульфаты (т. 2, с. 65) и пероксодисульфаты (т. 2, с. 65).

14.2.4. Фториды кислорода [122]

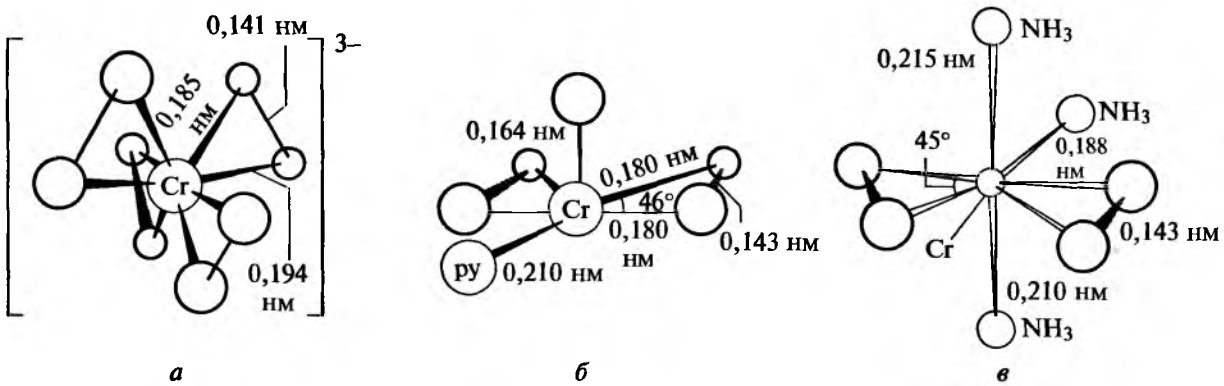
Кислород образует несколько бинарных фторидов, из которых наиболее устойчив OF_2. Впервые он был получен 1929 г. при электролизе содержащего некоторое количество воды расплава KHF_2, но в настоящее время его получают реакцией газообразного F_2 с 2%-ным водным раствором NaOH:

$$2F_2 + 2NaOH \longrightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$$

Условия процесса необходимо контролировать, чтобы сделать минимальными потери продукта из-за вторичной реакции:

$$OF_2 + 2OH^- \longrightarrow O_2 + 2F^- + H_2O$$

Фторид кислорода — бесцветный газ с очень сильным неприятным запахом, который конденсиру-



а *б* *в*

Рис. 14.17. Строение тетрапероксохромат(V)-иона $[Cr^{V}(O_2)_4]^{3-}$ (*а*) и нейтральных комплексов оксодипероксо(пиридин)хром(VI) $[Cr^{VI}(py)O(O_2)_2]$ (*б*) и диперокcотриамминхром(IV) $[Cr^{IV}(NH_3)_3(O_2)_2]$ (*в*); указаны основные межатомные расстояния и валентные углы. Последнее соединение ранее ошибочно считали надпероксидным комплексом хрома(II) $[Cr^{II}(NH_3)_3(O_2)_2]$ [117], поскольку расстояние O–O было определено в 0,131 нм (пример ошибочной интерпретации неточных данных, что бывает даже в рентгеноструктурных методах) [118]

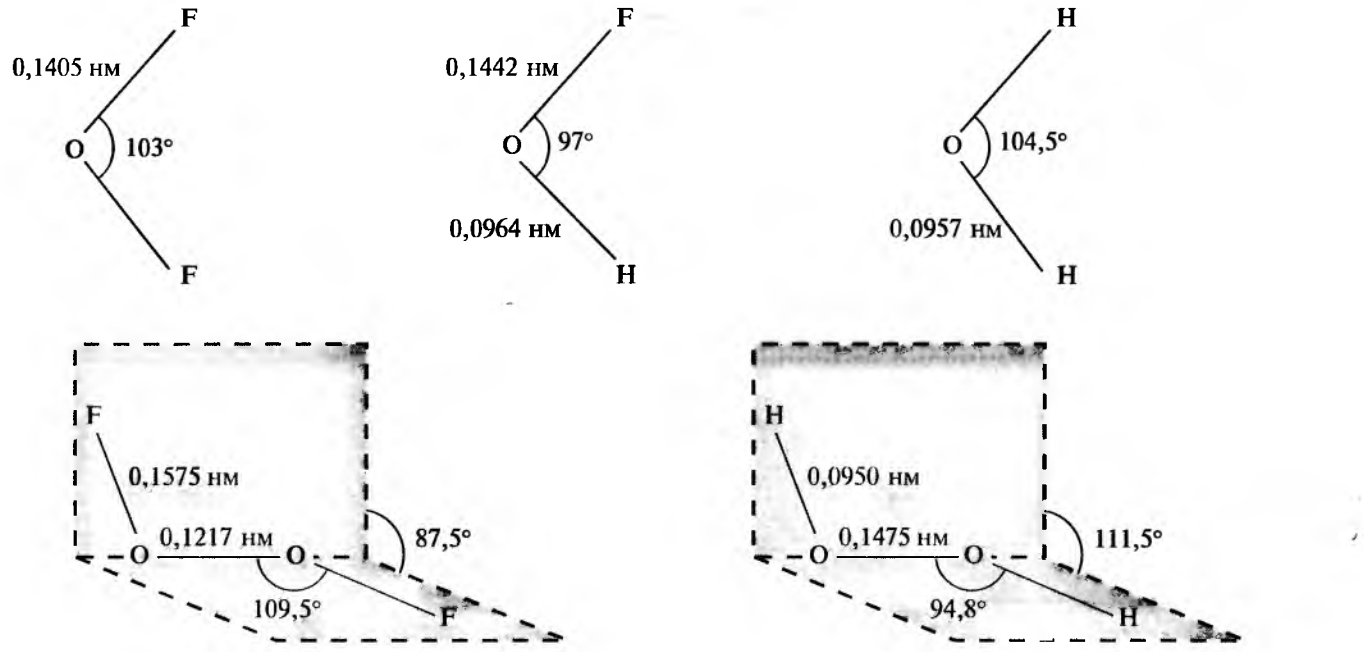


Рис. 14.18. Сравнение геометрических параметров молекул различных газообразных соединений со связями O–F и O–H

ется в светло-желтую жидкость (т. пл. –223,8 °C, т. кип. –145,3 °C). В чистом виде он устойчив до 200 °C в стеклянных сосудах, но выше этой температуры разлагается по радикальному механизму на фтор и кислород. Геометрические параметры молекулы (по данным микроволновой спектроскопии), приведены на рис. 14.18, там же для сравнения показаны родственные молекулы.

Энтальпия образования $\Delta H°_{обр}$ равна 24,5 кДж · моль$^{-1}$, отсюда среднее значение энергии связи O–F составляет 187 кДж · моль$^{-1}$. Дифторид кислорода OF_2 — сильный окислитель и фторирующий агент, хотя и уступающий в этом отношении дифтору. Многие металлы, реагируя с ним, дают оксиды и фториды, фосфор превращается в PF_5 и POF_3, сера — в SO_2 и SF_4, а ксенон дает XeF_4 и оксофториды (т. 2, с. 243); H_2S в смеси с OF_2 взрывается при комнатной температуре. Формально OF_2 является ангидридом «фторноватистой кислоты» HOF, но он не реагирует с водой с образованием такого соединения. Действительно, пытались получить HOF в течение многих десятилетий, но лишь относительно недавно это соединение удалось синтезировать и изучить [123].

Первыми идентифицировали HOF в 1968 г. П. Нобл и Дж. Пиментел; они использовали метод матричной изоляции: смесь F_2 и H_2O замораживали в твердом азоте и подвергали фотолизу при 14–20 K:

$$F_2 + H_2O \rightleftharpoons HOF + HF$$

В 1971 г. М. Стьюдер и Э. Эплмен разработали более удобный способ получения большого количества этого соединения, включающий быструю циркуляцию фтора через U-образную трубку из фторопласта-3, наполненную тефлоновыми кольцами Рашига, смоченными водой и охлажденными до –40 °C. Существенная особенность проведения процесса — присутствие ловушек, в которых поддерживается температура –50° и –79 °C для отделения H_2O и HF (оба реагируют с HOF); продукт реакции (HOF) собирают в ловушке при –183 °C. Полученное белое твердое вещество состава HOF плавится при –117 °C, превращаясь в светло-желтую жидкость, кипящую ниже комнатной температуры. Параметры молекулы HOF приведены на рис. 14.18; примечательно, что валентный угол значительно меньше, чем в случае всех других известных частиц с дважды координированным атомом кислорода в открытой цепи. Соединение состава HOF устойчиво по отношению к разложению на простые вещества, из которых оно состоит: $\Delta H°_{обр}(298) = -98{,}2$ кДж · моль$^{-1}$, $\Delta G°_{обр}(298) = -85{,}7$ кДж · моль$^{-1}$. Однако HOF быстро разлагается на HF и O_2 при комнатной температуре ($t_{1/2} \approx 30$ мин при 100 мм рт. ст. в сосуде из фторопласта-3 или тефлона). Разложение сильно ускоряется на свету, в присутствии F_2 и на поверхности металлов. HOF быстро реагирует с водой, образуя HF, H_2O_2 и O_2; в кислых растворах вода окисляется преимущественно до H_2O_2, а в щелочных растворах преобладающий продукт — O_2. Ag^{I} окисляется до Ag^{II}, а BrO_3^- в щелочной среде превращается в неуловимый пербромат-ион BrO_4^- (т. 2, с. 214). Все эти реакции похожи на те, что характерны для F_2 в водной среде; возможно,

при реакции F_2 с водой образуются активные частицы HOF (т. 2, с. 201). Ионные соли «гипофтористой» кислоты не существуют, но ковалентные «гипофториты» были обнаружены несколько десятилетий назад; это высокореакционноспособные (иногда взрывчатые) газы, например:

$$KNO_3 + F_2 \longrightarrow KF + O_2NOF \text{ (т. кип. } -45{,}9\ ^\circ C)$$

$$SOF_2 + 2F_2 \xrightarrow{CsF} F_5SOF \text{ (т. кип. } -35{,}1\ ^\circ C)$$

$$HClO_4(\text{конц.}) + F_2 \longrightarrow HF + O_3ClOF$$

(т. кип. −15,9 °C)

Дифторид дикислорода O_2F_2 лучше всего получать пропусканием тихого электрического разряда через смесь газообразных F_2 и O_2 при низком давлении; состав продуктов сильно зависит от условий процесса, максимальный выход O_2F_2 достигается при использовании смеси газов в соотношении 1 : 1, давлении 7–17 мм рт. ст., силе тока 25–30 мА и напряжении 2,1–2,4 кВ. По другому способу для получения чистого O_2F_2 смесь жидких O_2 и F_2 в реакторе из нержавеющей стали при −196 °C подвергают действию ионизирующего излучения (3 МэВ, 1–4 ч). O_2F_2 — вещество желтого цвета как в твердом, так и в жидком состоянии (т. пл. −154 °C, т. кип. −57 °C, экстрапол.). Он значительно менее устойчив, чем OF_2, и даже при −160 °C разлагается со скоростью 4% в сутки. Разложение по радикальному механизму при температуре выше −100 °C идет быстро. По строению молекула O_2F_2 (рис. 14.18) напоминает H_2O_2, но расстояние O–O значительно меньше (ср. с 0,1207 нм для O_2(г)). Напротив, расстояние O–F необычно велико по сравнению с OF_2 и HOF (рис. 14.18). Эти особенности коррелируют с энергиями диссоциации:

$$D(\text{FO–OF}) = 430 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$D(\text{F–OOF}) \approx 75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Данные масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и ЭПР подтверждают диссоциацию OF_2 на радикалы F и OOF, а низкотемпературные исследования позволили установить существование димера состава O_4F_2, который представляет собой темное красно-коричневое твердое вещество (т. пл. −191 °C). Загрязненный O_4F_2 также можно получить действием тихого электрического разряда, а вещество, которое ранее считали отвечающим формуле O_3F_2, вероятно, представляет собой смесь O_4F_2 и O_2F_2. Дифторид дикислорода, разумеется, очень сильный окислитель и фторирующий реагент даже при очень низких температурах (−150 °C). Он превращает ClF в ClF_3, BrF_3 в BrF_5, SF_4 в SF_6; те же продукты получаются из HCl, HBr и H_2S, например:

$$H_2S + 4O_2F_2 \longrightarrow SF_6 + 2HF + 4O_2$$

В последние несколько десятилетий интерес к получению энергичных окислителей для ракетного топлива стимулировал изучение пероксосоединений элементов с высокой электроотрицательностью. Хотя практическое применение соединений пока не реализовано, многочисленные новые вещества такого типа уже получены и исследованы, например:

$$2SO_3 + F_2 \xrightarrow[\text{выход } 90\%]{160\ ^\circ C,\ \text{катализатор } AgF_2} FO_2SOOSO_2F$$

$$2SF_5Cl + O_2 \xrightarrow{h\nu} F_5SOOSF_5 + Cl_2$$

$$2COF_2 + OF_2 \xrightarrow{CsF} F_3COOOCF_3$$

Эти соединения — летучие жидкости или газообразные вещества (табл. 14.13); их многочисленные химические реакции рассмотрены в обзоре [124].

14.2.5. Оксиды

Различные варианты классификации

Оксиды известны для всех элементов периодической системы, за исключением легких благородных газов, и большинство химических элементов образует не одно бинарное соединение с кислородом. Оксиды чрезвычайно разнообразны по свойствам.

Таблица 14.13. Свойства некоторых фторированных пероксидов

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C
FO_2SOOSO_2F	−55,4	67,1	F_3COONO_2	–	0,7
FO_2SOOF	–	0	$F_3COOP(O)F_2$	−88,6	15,5
FO_2SOOSF_5	–	54,1	F_3COOCl	−132	−22
F_5SOOSF_5	−95,4	49,4	$(F_3C)_3COOC(CF_3)_3$	12	98,6
F_5SOOCF_3	−136	7,7	$F_3COOOCF_3$	−138	−16

Так, по летучести они представляют весь спектр от трудно конденсируемых газов типа CO (т. кип. -191,5 °C) до тугоплавких оксидов типа ZrO_2 (т. пл. 3265 °C, т. кип. ~4850 °C). Подобным образом различаются их электрические свойства: от прекрасных изоляторов (например, MgO), через полупроводники (например, NiO) до хороших проводников металлического типа (например, ReO_3). Они могут быть точно стехиометрическими по составу или демонстрировать изменение стехиометрии в узком или широком интервале составов. Оксиды могут быть термодинамически устойчивыми или неустойчивыми по отношению к разложению на простые вещества, термически стабильными или нестабильными, высокореакционноспособными к обычным реагентам или почти полностью инертными даже при очень высоких температурах.

Для такого широкого круга соединений с таким спектром свойств любая классификация оказывается либо чересчур упрощенной (и поэтому не вполне правильной), либо слишком сложной (и неприменимой на практике). Классификация оксидов, которая и удобна, и полезна, основана на их кислотно-основных свойствах, она может быть дополнена классификацией, которая подчеркивает структурные связи между оксидами. Общие классификации, основанные на окислительно-восстановительных свойствах или возможных моделях связи, оказались не столь полезными, хотя они порой используются при обсуждении более узких групп соединений.

Кислотно-основная классификация [125] базируется главным образом на термодинамических свойствах гидроксидов в водном растворе, поскольку сами оксиды нерастворимы (с. 586). Оксиды подразделяют на следующие типы:

- *кислотные*: например, большинство оксидов неметаллов (CO_2, NO_2, P_4O_{10}, SO_3 и др.);
- *основные*: например, оксиды электроположительных элементов (Na_2O, CaO, Tl_2O, La_2O_3 и др.);
- *амфотерные*: оксиды менее электроположительных элементов (BeO, Al_2O_3, Bi_2O_3, ZnO и др.);
- *нейтральные* (*несолеобразующие*): оксиды, которые не реагируют с водой, кислотами и основаниями в водном растворе (CO, NO и др.).

Периодические закономерности для этих свойств химических элементов хорошо известны (с. 33). Так, для элементов заданного периода оксиды меняются от сильноосновных, через слабоосновные, амфотерные и слабокислотные до сильнокислотных (например, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_4O_{10}, SO_3, ClO_2). Кислотность также растет с повышением степени окисления (например, $MnO < Mn_2O_3 < MnO_2 < Mn_2O_7$). Точно так же уменьшается основность оксидов лантанидов с ростом атомного номера от La до Lu. В главных группах основность оксидов растет с увеличением атомного номера сверху вниз по группе (например, $BeO < MgO < CaO < SrO < BaO$), а в последних группах переходных элементов наблюдается противоположная тенденция. Кислотно-основные взаимодействия также могут быть использованы для классификации типов реакций а) одних оксидов с другими (например, CaO и SiO_2); б) оксидов с оксосолями (например, CaO и $CaSiO_3$); в) оксосолей друг с другом (например, Ca_2SiO_4 и $Ca_3(PO_4)_3$) и для предсказания продуктов таких реакций [126]

Если построить графики зависимости термодинамических и других физических свойств бинарных оксидов (например $\Delta H^\circ_{обр}$, $\Delta G^\circ_{обр}$, температуры плавления и др.) от атомного номера, то можно выявить характерные закономерности и отклонения от них, а построение таких графиков с использованием доступных справочных данных [127] может служить полезным и поучительным упражнением [128].

Структурная классификация оксидов подразделяет их на молекулярные, т.е. состоящие из дискретных частиц, и бесконечные в одном или нескольких направлениях, т.е. цепочечные, слоистые или трехмерные каркасы. Некоторые типичные примеры приведены в табл. 14.14; подробное описание структуры приведено в разделах, посвященных соответствующим химическим элементам. Тип структуры, который реализуется в каждом конкретном случае, зависит, очевидно, не только от стехиометрии, но также от относительных размеров атомов и способности образовывать двойные p_π-связи с кислородом. В структурах, которые принято описывать как «ионные», радиус 6-координированного O^{2-} (0,140 нм) больше, чем радиусы любых 6-координированных катионов (за исключением Rb^I, Cs^I, Fr^I, Ra^{II}, Tl^I), и близок к радиусам K^I (0,138 нм) и Ba^{II} (0,135 нм) [129]. В соот-

Таблица 14.14. Структурные типы бинарных оксидов в твердом состоянии

Структурный тип	Примеры
Молекулярные структуры	CO, CO_2, OsO_4, Tc_2O_7, Sb_2O_6, P_4O_{10}
Цепочечные структуры	HgO, SeO_2, CrO_3, Sb_2O_3
Слоистые структуры	SnO, MoO_3, As_2O_3, Re_2O_7
Трехмерные структуры	См. текст

ветствии с этим структуру многих оксидов можно описать как плотнейшую упаковку из атомов кислорода с катионами в пустотах, часто в октаэдрических. Для «катионов», которые имеют очень маленький (скажем, меньше 0,05 нм) эффективный ионный радиус, особенно если они несут высокий формальный заряд, структурный тип и связывание лучше описывать как ковалентные, особенно если π-взаимодействие увеличивает прочность концевых связей M=O (M = C, N, P^{V}, S^{VI} и т.д.). Так, для оксидов с формулой MO координационное число 1 (отдельные молекулы) найдено для CO и NO, хотя последний стремится к координационному числу 2 (димеры, с. 417). С несколько бо́льшими катионами Be^{II} и Zn^{II} получается структура вюрцита (4 : 4), в то время как двухзарядные катионы еще большего размера стремятся принять структуру хлорида натрия (6 : 6) (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cd, Eu и др.).

Такая же закономерность наблюдается для оксидов $M^{IV}O_2$ в 14-й группе периодической системы. Маленький атом углерода с его способностью образовывать p_π–p_π-связи с кислородом дает линейную молекулярную структуру O=C=O. Атом кремния несколько больше по размеру и менее склонен к образованию двойных связей (с. 340), он окружен четырьмя атомами кислорода, соединенными с ним преимущественно одинарными связями в большинстве форм SiO_2 (с. 322); отсюда координационная геометрия 4 : 2. Аналогичным образом, GeO_2 образует структуру кварца; кроме того для него известна форма рутила (координация 6 : 3) (т. 2, с. 299). SnO_2 и PbO_2 также относятся к типу рутила (TiO_2), а самые крупные в 4-й группе катионы Zr и Hf реализуют в своих диоксидах структуру флюорита (8 : 4) (с. 120). Другие крупные катионы, дающие диоксид со структурой флюорита, — это Po; Ce, Pr, Tb; Th, U, Np, Pu, Am, Cm. Наоборот, для монооксидов щелочных металлов M_2O характерна структура антифлюорита (с. 88). Эти простые идеи могут быть развиты далее [130].

Нестехиометрия

Переходные элементы, для которых изменение степени окисления легко осуществимо энергетически, часто образуют оксиды, сульфиды и другие бинарные соединения нестехиометрического (переменного) состава. Для небольших отклонений от стехиометрии разумен термодинамический подход, но при больших отклонениях структурные соображения становятся важнее, так что следует учитывать возможность термодинамически нестабильных, но кинетически обособленных фаз. Эти идеи обсуждаются ниже, а более подробные пояснения можно найти в других публикациях [131–134].

Любой кристалл, находясь в контакте с паром одного из входящих в его состав компонентов, является потенциально нестехиометрическим соединением, поскольку для истинного термодинамического равновесия необходимо, чтобы состав твердой фазы зависел от концентрации (парциального давления) указанного компонента в газовой фазе. Если твердая и газовая фазы равновесны друг относительно друга ($\Delta G = 0$) при данных температуре и давлении, то изменение давления должно привести к изменению (хотя бы незначительному) состава твердой фазы, если энергия активации этого процесса не слишком высока при данной температуре. Такие отклонения от идеальной стехиометрии подразумевают изменение степени окисления по крайней мере некоторых ионов в кристалле, что легко обнаруживается для многих оксидов при использовании ряда методов исследования, таких как регистрация изотерм состав—давление, рентгеноструктурный анализ, нейтронография, измерение электропроводности, абсорбционная спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области (центры окрашивания) [131] и мёссбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия [135].

Если давление O_2 над кристаллическим оксидом возрастает, активность оксид-ионов в твердой фазе может увеличиваться за счет размещения дополнительных ионов O^{2-} в междоузлиях кристаллической решетки, например:

$$UO_2 + {}^{x}/_{2}O_2 \xrightarrow{1150\ ^\circ C} UO_{2+x} \quad 0 < x < 0{,}25$$

Электроны, которые обеспечивают восстановление ${}^{1}/_{2}O_2$ до O^{2-}, приходят от отдельных катионов, которые при этом переходят в более высокую степень окисления (окисляются). С другой стороны, если подходящие междоузлия оказываются недоступны, избыток O^{2-}-ионов может достраивать кристаллическую решетку и вызывать возникновение катионных вакансий, которые диффундируют вглубь кристалла, например:

$$(1 - {}^{x}/_{2})Cu_2O + {}^{x}/_{4}O_2 \longrightarrow Cu_{2-x}O$$

В этом случае необходимые электроны поступают от $2Cu^{I}$, которые превращаются в $2Cu^{II}$.

Наоборот, если давление кислорода над кристаллом падает ниже равновесного значения для

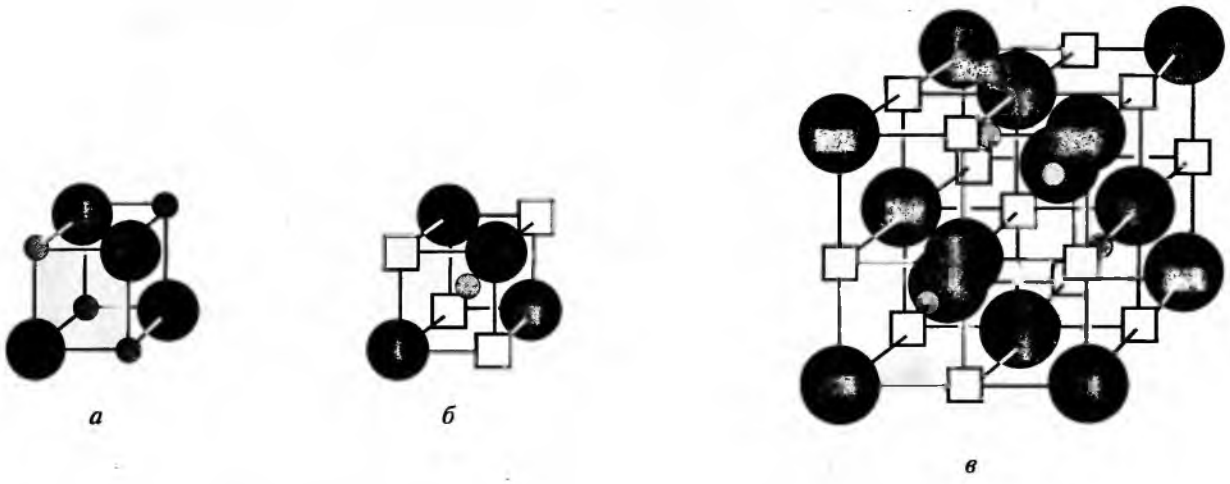


Рис. 14.19. Схематическое изображение дефектных кластеров в $Fe_{1-x}O$. Обычная структура типа NaCl (*а*): Fe^{II} (маленькие светлые кружки) и O^{-II} (крупные темные кружки) чередуются в вершинах куба. В кластере 4 : 1 (*б*) четыре октаэдрические позиции Fe^{II} остались вакантными и один ион Fe^{III} (серый) занимает центр куба, он тетраэдрически координирован четырьмя O^{-II}. Более крупный кластер 13 : 4 (*в*): все анионные позиции заняты, 13 октаэдрических позиций Fe^{II} вакантны, а четыре Fe^{III} занимают тетраэдрически расположенные центры кубов

стехиометрического состава соединения, кислород «испаряется» из кристаллической решетки, оставляя избыточное количество ионов металла или ионов с меньшей степенью окисления в междоузлиях, например:

$$(1+x)ZnO \longrightarrow Zn_{1+x}O + {}^{x}/_{2}O_2$$

Спектры поглощения этой нестехиометрической фазы дают объяснение ранее широко применявшемуся способу качественного анализа на оксид цинка: «желтый при нагревании, белый на холоду». С другой стороны, анионные позиции могут остаться вакантными, например:

$$TiO \longrightarrow TiO_{1-x} + {}^{x}/_{2}O_2$$

В обоих случаях средняя степень окисления металла понижается. Важно отметить, что во всех этих примерах получаемое нестехиометрическое соединение представляет собой гомогенную фазу, термодинамически устойчивую в соответствующих условиях.

Иногда дефекты не случайным образом распределяются внутри решетки, а образуют кластеры. Классический пример — оксид железа(II), для которого состав FeO нестабилен при комнатной температуре; существует $Fe_{1-x}O$ ($0{,}05 < x < 0{,}12$). Кристаллическая решетка типа NaCl содержит значительное число вакантных позиций Fe^{II}, которые склонны образовывать кластеры, так что Fe^{III} может занимать тетраэдрические позиции внутри решетки, как это схематически показано на рис. 14.19. Такое образование кластеров иногда является зародышем новой фазы, в которой «вакантные» места удаляются посредством упорядочения с образованием нового структурного типа. Например, PrO_{2-x} образует разупорядоченную нестехиометрическую фазу ($0 < x < 0{,}25$) при 1000 °C, но при более низких температурах (400–700 °C) ее замещает ряд промежуточных фаз с очень узкими (и не перекрывающимися) пределами изменения состава, с общей формулой Pr_nO_{2n-2}, $n = 4$, 7, 9, 10, 11, 12 и ∞ (показано на рис. 14.20 и в табл. 14.15). Сейчас неопровержимо доказано, что кислородные вакансии в этой и других таких решетках, родственных флюориту, не существуют изолированно, но присутствуют в виде октаэдрических «координационных дефектов» состава $[M_2^{III}M_{1,5}^{IV}\square O_6]$. Структурообразующая топология этих координационных дефектов и их роль в формировании более протяженных дефектов были блестяще рассмотрены в работах [136].

Таблица 14.15. Промежуточные фазы, образующиеся посредством упорядочения дефектов в системе празеодим–кислород

n	Формула Pr_nO_{2n-2}	Значение y в PrO_y	Пределы нестехиометрии y при t, °C	t, °C
4	Pr_2O_3	1,500	1,500–1,503	1000
7	Pr_7O_{12}	1,714	1,713–1,719	700
9	Pr_9O_{16}	1,778	1,776–1,778	500
10	Pr_5O_9	1,800	1,799–1,801	450
11	$Pr_{11}O_{20}$	1,818	1,817–1,820	430
12	Pr_6O_{11}	1,833	1,831–1,836	400
∞	PrO_2	2,000	1,999–2,000	400
			1,75–2,00	1000

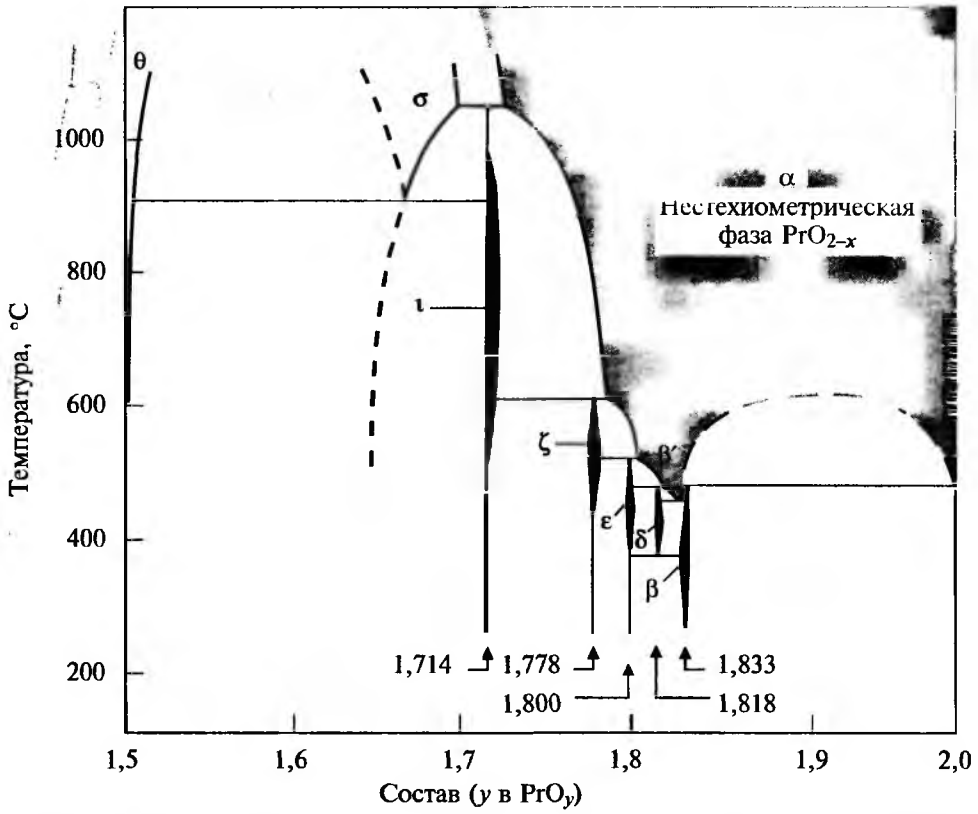


Рис. 14.20. Фрагмент фазовой диаграммы системы Pr–O; показана область нестехиометрической фазы α-PrO_{2-x} при высоких температурах (заштрихована) и ряд фаз Pr_nO_{2n-2} при более низких температурах

Кислород (оксидные ионы) в кристаллической решетке может быть постепенно удален при замещении октаэдрических фрагментов $\{MO_6\}$, связанных вершинами, такими же октаэдрическими группами, сочлененными по ребрам. Геометрические принципы, лежащие в основе образования таких рядов фаз, в настоящее время хорошо изучены, но многие детали механизма их образования пока не установлены. Типичные примеры — ряд рутила Ti_nO_{2n-1} ($n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \infty$) между $TiO_{1,75}$ и TiO_2 и ряд ReO_3 M_nO_{3n-1}, который включает 6 фаз с $n = 8, 9, 10, 11, 12$ и 14 в узком интервале составов от $MO_{2,875}$ до $MO_{2,929}$ (M = Mo или W).

Нестехиометрические оксидные фазы имеют большое значение в полупроводниковой технике, гетерогенном катализе и важны для понимания фотоэлектрических, термоэлектрических, магнитных и диффузионных свойств твердых веществ. Они используются в термисторах, фотоэлектрических ячейках, выпрямителях электрического тока, транзисторах, фосфо́рах, люминесцентных материалах и компьютерных компонентах (ферриты и пр.). Они имеют решающее значение в реакциях на поверхности электродов, действии аккумуляторных батарей, потускнении и коррозии металлов и многих процессов, важных для катализа [131–134].

Литература

1 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, pp. 344–351, Longmans, Green, 1922. История открытия кислорода.

2 M.E. Weeks, *Discovery of the Elements*, 6th edn., pp. 209–223, Journal of Chemical Education, Easton, Pa, 1956. (Кислород).

3 J.R. Partington, *A History of Chemistry*, Vol. 3, Macmillan, London, 1962; Шееле и открытие кислорода (с. 219–22); Пристли и открытие кислорода (с. 256–263); Лавуазье и повторное открытие кислорода (с. 402–410).

4 *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., pp. 1–82. "Sauerstoff" System No. 3, Vol. 1, Verlag Chemie, 1943. (История).

5 A.L. Lavoisier, *La Traite Elementaire de Chimie*, Paris, 1789, перевод на англ. R. Kerr, *Elements of Chemistry*, London, 1790; facsimile reprint by Dover Publications, Inc., New York, 1965.

6 J.C.G. Walker, *Evolution of the Atmosphere*, pp. 318, Macmillan, New York, 1977.

7 R.P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, 2nd edn. Oxford Univ. Press, Oxford, 1991, 456 pp. (См. главу 9).

8 R. Govindgee, *Photosynthesis, McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, 4th edn., Vol. 10, pp. 200–210, 1977.

9 P. Cloud, A. Gibor, *The oxygen cycle*. Article 4 in *Chemistry in the Environment*, pp. 31–41, Readings from Scientific American, W.H. Freeman, San Francisco, 1973.

10 P. Brimblecombe, *Air Composition and Chemistry*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986, 224 pp.

11 W.J. Grant, S.L. Redfearn, Industrial Gases, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry,* pp. 273–301. Chem. Soc. Special Publ. No. 31, 1978.

12 I.D. Dostrovsky, D. Samuel, in R.H. Herber (ed.). *Inorganic Isotopic Syntheses,* Chap. 5, pp. 119–142, Benjamin, New York, 1962.

13 C. Roger, N. Sheppard, C. McFarlane, W. McFarlane, Chap. 12A in R.H. Harris, B.E. Mann (eds.), *NMR and the Periodic Table,* pp. 383–400, Academic Press, London, 1978. H.C.E. McFarlane, W. McFarlane, in J. Mason (ed.), *Multinuclear NMR,* Plenum Press, New York, 1987, pp. 403–416.

14 F. Alder, F.C. Yu, *Phys. Rev.*, **81**, 1067–1068 (1951).

15 H.E. Weaver, B.M. Tolbert, R.C. Laforce, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1956–1957 (1955).

16 W.G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3544–3545 (1977).

17 R.L. Kump, L.J. Todd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 292–293 (1980).

18 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).

19 E.A. Ogryzlo, Why liquid oxygen is blue, *J. Chem. Educ.*, **42**, 647–648 (1965).

20 M. Horvath, L. Bilitzky, J. Hottner (eds.). *Ozone,* Elsevier, Amsterdam, 1985, 350 pp.

21 M.J. Molina, F.S. Rowland, *Nature,* **249**, 810–812 (1974). (Удостоены в 1995 г. Нобелевской премии по химии вместе с П. Крутценом.)

22 J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin, *Nature,* **315**, 207–210 (1985).

23 D.G. Cogan, *Stones in a Glass House: CFCs and Ozone Depletion, Investor Responsibility Research Center Inc.,* Washington, DC, 1988, 147 pp.

24 Arjun Makhijani, Annie Makhijani, A. Bickel, *Saving our Skins: Technical Potential, Policies for the Elimination of Ozone-Depleting Compounds,* Environmental Policy Institute, Institute for Energy, Environmental Research, Washington, DC, 1988, 167 pp.

25 R.P. Wayne, *Proc. Royal Institution,* **61**, 13–49 (1989).

26 M.J. Molina, L.T. Molina, Chap. 2 in D.A. Dunnette, R.J. O'Brien (eds.). *The Science of Global Change: The Impact of Human, Activities on the Environment,* ACS Symposium Series, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1992, pp. 24–35.

27 P.S. Zurer, *Chem. and Eng. News,* May 24, 1993, pp. 8–18.

28 И.А. Казарновский, Г.П. Никольский, Т.А. Аблецова, Доклады АН СССР, **64**, 69–72 (1949).

29 H. Lueken, M. Deussen, M. Jansen, W. Hesse, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553**, 179–186 (1981).

30 L.V. Azarov, I. Corvin, *Proc. Natl. Acad. Sci. (US),* **49**, 1–5 (1963). M. Jansen, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **560**, 47–54 (1988).

31 W. Hesse, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **27**, 1341–1342 (1988). См. также W. Assenmacher, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 431–434 (1995) (новейшие сведения о ионных озонидах $[PMe_4]O_3$ и $[AsMe_4]O_3$).

32 P.S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry,* Vol. 1, Olefinic Compounds, Academic Press, New York, 1978, 272 pp.; Vol. 2, Nonolefinic Compounds, 1982, 496 pp. S.D. Razumovski, G.E. Zaikov, *Ozone and Its Reactions with Organic Compounds,* Elsevier, Amsterdam, 1984, 404 pp.

33 R. Criegee, *Rec. Chem. Prog.*, **18**, 111–120 (1957). *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **14**, 745–752 (1975).

34 R.L. Kuczkowski, *Chem. Soc. Revs.*, **21**, 79–83 (1992).

35 J.Z. Gillies, C.W. Gillies, R.D. Suenram, F.J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1991–1999 (1988).

36 J. Lauterwein, K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, V. Ball, K. Schlindwein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 816–817 (1991).

37 J. Katz (ed.). *Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water,* Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1980, 659 pp. R.G. Rice, M.E. Browning, *Ozone Treatment of Industrial Wastewater,* Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1981, 371 pp.

38 J.A. Wojtowicz, Ozone, *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 4th edn., **17**, 953–995. Wiley, New York, 1996.

39 C. Glidewell, D.C. Liles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **682** (1977).

40 E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6973–6978 (1984).

41 F. Bottomley, D.F. Drummond, D.E. Paez, P.S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1752–1753 (1986).

42 C.K. Schauer, D.F. Shriver, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **26**, 255–256 (1987).

43 V. McKee, S.S. Tandon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 385–387 (1988). См. также K.P. McKillop, S.M. Nelson, J. Nelson, V. McKee, *ibid.*, 387–389 (1988).

44 D.C. Bradley, H. Chudzynska, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, M.A. Mazid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1258–1259 (1988).

45 K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1349–1351 (1990).

46 K.G. Caulton, M.H. Chisholm, S.R. Drake, J.C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1498–1499 (1990).

47 T.G. Spiro (ed.), *Metal Ion Activation of Dioxygen,* Wiley, New York, 1980, 247 pp.

48 B. Ranby, J.F. Rabek (eds.) *Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers,* Wiley, Chichester, 1978, 331 pp.

49 A.A. Primer, *Chem. Rev.*, **79**, 359–387 (1979).

50 H.H. Wasserman, R.W. Murray (eds.), *Singlet Oxygen,* Academic Press, New York, 1979, 688 pp.

51 A.A. Frimer (ed.), *Singlet* O_2, Vol. 1, 236 pp. Vol. 2, 284 pp.; Vol. 3, 269 pp.; Vol. 4, 208 pp.; CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.

52 L. Vaska, *Science,* **140**, 809–10 (1963).

53 J.A. Connor, E. A.V. Ebsworth, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 279–381 (1964).

54 V.J. Choy, C.J.O'Connor, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 145–170 (1972/3).

55 J.S. Valentine, *Chem. Revs.*, **73**, 235–245 (1973).

56 M.J. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6396–6400 (1975). Важная статья, показывающая, как даже при тщательном рентгеноструктурном исследовании монокристаллов возникают ошибки, ведущие к неверным выводам.

57 R.W. Erskine, B.O. Field, *Struct. Bond.*, **28**, 1–50 (1976).

58 J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 265–272 (1977).

59 B.P. Lever, H.B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 348–355 (1978).

60 R.D. Jones, D.A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Revs.*, **79**, 139–179(1979).

61 B.P. Lever, G.A. Ozin, H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, **19**, 1823–1824 (1980).

62 T.G. Spiro (ed.). *Metal Ion Activation of Dioxygen,* Wiley-Interscience, New York, 1980, 247 pp.

63 A.E. Martell, D.T. Sawyer (eds.), *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals,* Plenum, New York, 1988, 341 pp.

64 T. Vanngard (ed.), *Biophysical Chemistry of Dioxygen Reactions in Respiration and Photosynthesis,* Cambridge Univ. Press, New York, 1988, 131 pp.

65 L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175–183 (1976).

66 D.C. Hrncir, R.D. Rogers, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4277–4278 (1981). see also P. Fantucci, G. Pacchioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 355–360 (1987).

67 W.P. Schaeffer, B.T. Huffi, M.G. Kurilla, S.E. Ealick, *Inorg. Chem.*, **19**, 340–344 (1980).

68 S.J. LaPlaca, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2581–2586 (1965).

69 M.J. Bennett, P.B. Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3307–3308 (1971).

70 C.D. Cook, P.-T. Cheng, S.C. Nyburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2123 (1969).

71 J.H. Timmons, R.H. Niswander, A. Clearfield, A.E. Martell, *Inorg. Chem.*, **18**, 2977–2982 (1979).

72 C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.M. Devereux, Maire A. Convery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1461–1462 (1990).

73 Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, M.B. Hurst-house, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1166–1172 (1977).

74 S. Drago, T. Beugelsduk, J.A. Breese, J.P. Cannady, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5374–5382 (1978).

75 S. Sakaki, K. Hori, A. Ohyoshi, *Inorg. Chem.*, **17**, 3183–3188 (1978).

75а W.B. Tolman et al. *Science*, **271**, 1397–1400 (1996).

76 E.-I. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1503–1509 (1975). См. также: *Oxygen and Life: Second BOC Priestley Conference*, Roy. Soc. Chem. Special Publ. No. 39, London, 1981, 224 pp.

77 Библия, Бытие, Гл. 1, ст. 1–10.

78 Библия, Бытие, Гл. 6–8.

79 Библия, Евангелие от Св. Матфея, Гл. 3; Св. Марка, Гл. 1; Св. Луки, Гл. 3, Св. Иоанна, Гл. 1.

80 J.W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. 1, Chap. 3. pp. 122–146, Longmans Green, London, 1922.

81 F. Franks, *Introduction — Water, the Unique Chemical*, Vol. 1, Chap. 1, of F. Franks (ed.). *Water, a Comprehensive Treatise in 7 Volumes*, Plenum Press, New York, 1972–1982. Continued as F. Franks (ed.), *Water Science Reviews* published by Cambridge University Press: Vol. 1, 1985 etc.

82 H. B.N. Hynes, *The Biology of Polluted Waters*, Liverpool Univ. Press, 4th impression 1973, 202 pp.

83 A.D. McKnight, P.K. Marstrand, T.C. Sinclair (eds.), *Environmental Pollution Control*, Chap. 5: Pollution of inland waters; Chap. 6: The Law relating to pollution of inland waters; George, Allen and Unwin, London, 1974.

84 C.E. Warren, *Biology and Water Pollution Control*. Saunders, Philadelphia, 1971, 434 pp.

85 B. Commoner, The killing of a great lake, in *The 1968 World Book Year Book*, Field Enterprises Educ. Corp., 1968; Lake Irie water, Chap. 5 in *The Closing Circle*, London, Jonathan Cape, 1972. См. также: A. Nisbett, *New Scientist*, 23 March 1972, pp. 650–652, дискуссия с Б. Коммонером (B. Commoner): озеро Эри не умерло, но ему нанесен ущерб.

86 T.V. Arden, in R. Thompson (ed.), *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, pp. 69–105, Chemical Society Special Publication, No. 31, 1977.

87 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn. (in English), *O: Water Desalting*, 1974, 339 pp.

88 *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th edn., *O: Water Desalting*, Supplenent, Vol. 1, 1979, 360 pp.

89 Библия, Исход, Гл. 15, ст. 22–25: «...Так Моисей повел сынов Израиля через Красное море и они шли через пустыню Сур. И они шли три дня в дикой местности и не нашли воды, пригодной для питья. И затем они пришли в Меру и не могли пить из источников Меры, потому что вода была горькой. ... И они роптали на Моисея: что мы будет пить? И Моисей вскричал к Господу. И Господь показал им лес, и они бросили ветки в воду, и вода стала сладкой».

90 J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515–548 (1933).

91 P. Krindel, I. Eliezer, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 217–246 (1971).

92 А. Уэллс, *Структурная неорганическая химия*. В 3-х т. Пер. с англ. — Т. 2, гл. 15, Вода и гидраты, с. 383–436. — М.: Мир, 1987.

93 A. Von Hippel, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 273–299 (1979).

94 E. Berecz, M. Balla-Achs, *Gas Hydrates*, Elsevier, Amsterdam, 1983, 343 pp.

94а F. Habashi, *Chem., Eng. News*, 8 Feb. 1982, pp. 46–58.

94б A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24**, 1026–1040 (1985).

94в R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck, *Chem. Eng. News*, 23 Dec. 1991, pp. 26–39.

95 E. Scholz, *Karl Fischer Titration Determination of Water*, Springer Verlag, Berlin, 1984, 150 pp.

96 G. Milazzo, S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, p. 229, Wiley–Interscience, New York, 1978.

97 R.E. Kari, I.G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4539–4545 (1977).

98 P.A. Giguère, *J. Chem. Educ.*, **56**, 571–575 (1979).

99 G.D. Meteescu, G.M. Benedict, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3959–3960 (1979). См. также: G.A. Olah, G. K.S. Prakash, M. Barzaghi, K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1032–1035 (1986).

100 E. Kochanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7869–7873 (1985).

101 K.O. Christe, C.J. Schack, R.D. Wilson, *Inorg. Chem.*, **14**, 2224–2230 (1975). См. также: K.O. Christe, P. Charpin, E. Soulie, R. Bougon, J. Fawcett, D.R. Russell, *Inorg. Chem.*, **23**, 3756–3766 (1984).

102 A. Bino, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4150–4154 (1979). См. также: G.J. Kearley, H.A. Pressman, R. C.T. Slade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1801–1802 (1986).

103 D. Mootz, E.-J. Oellers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **559**, 27–39 (1988).

104 A. Bino, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 608–611 (1980).

105 R.A. Bell, G.G. Christoph, F.R. Fronczek, R.E. Marsh, *Science*, **190**, 151–152 (1975).

106 S. Wei, Z. Shi, A.W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3268–3270 (1991).

107 J. Abu-Dari, K.N. Raymond, D.P. Freyberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3688–3689 (1979).

108 B.V. Deryagin, *Discussions Faraday Soc.*, **42**, 109–119 (1966). См. также Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, *Новые свойства жидкостей*. — М.: Наука, 1971.

109 Cherkin, *Nature*, **224**, 1293 (1969). См. также: *Nature*, **222**, 159–161 (1969).

110 B.V. Deryagin, N.V. Churaev, *Nature*, **244**, 430–431 (1973); B.V. Deryagin, *Recent Advances in Adhesion*, 1973, 23–31.

111 F. Percival, A.H. Johnstone, *Polywater—A Library Exercise for Chemistry Degree Students*, The Chemical Society, London, 1978, 24 pp. См. также: B.F. Powell, *J. Chem. Educ.*, **48**, 663–667 (1971). H. Freizer, *J. Chem. Educ.*, **49**, 445 (1972). F. Franks, *Polywater*, MIT Press, Cambridge, Mass., 1981, 208 pp.

112 J.-M. Savariault, M.S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1298–1303 (1980).

113 W.T. Hess, Hydrogen Peroxide in *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edn., Wiley, New York, Vol. 13, 961–995(1995).

114 В.А. Сарин, В.Я. Дударев, Т.А. Добрынина, В.Е. Заводник, *Кристаллография*, **24**, 824–825 (1979) и ссылки из этой работы.
115 K.O. Christe, W.W. Wilson, E.C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **18**, 2578–2586 (1979).
116 O. Knop, P.A. Giguère, *Canad. J. Chem.*, **37**, 1794–1797 (1959).
117 E.H. McLaren, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **63**, 1279–1283 (1959).
118 R. Stromberg, *Arkiv Kemi*, **22**, 49–64 (1974).
119 N.-G. Vannerberg, *Prog. Inorg. Chem.*, **4**, 125–197 (1962).
120 T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **610**, 64–66 (1992).
121 J. Cerkovnik, B. Plesničar, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12169–12170 (1993).
122 E.A.V. Ebsworth, J.A. Connor, J.J. Turner, J.C. Bailar, H.J. Emeléus, R.S. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Chap. 22, Section 5, pp. 747–771. Pergamon Press, Oxford, 1973.
123 E.H. Appelman, Nonexistent compounds: two case histories, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 113–117 (1973).
124 R.A. de Marco, J.M. Shreeve, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 109–176 (1974); J.M. Shreeve, *Endeavour* XXXV. No. 125, 79–82 (1976).
125 S.G. Phillips, R. J.P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Oxford University Press, Oxford, 1965; Section 14.1, см. также сс. 722–729 в [122].
126 L.S. Dent-Glasser, J.A. Duffr, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2323–2328 (1987).
127 M.C. Ball, A.H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longmans, London, 1974, 175 pp. G.H. Aylward, T.J.V. Ffindlay, *SI Chemical Data*, 2nd edn., Wiley, Sydney, 1975, 136 pp.
128 R.V. Parish, *The Metallic Elements*, Longmans, London, 1977, 254 pp. (следует обратить особое внимание на с. 25–28, 40–44, 66–74, 128–133, 148–150, 168–177, 188–198).
129 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751–767 (1976).
130 См. [92], т. 2, гл. 12, Простые оксиды металлов, с. 236–288; гл. 13, Сложные оксиды, с. 289–350.
131 N.N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Chaps. 6, 7, pp. 111–181, Butter-worths, London, 1968.
132 J.M. Bevan, Chap. 49 in J.C. Bailar, H.J. Emelèus, R.S. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, pp. 453–440, Pergamon Press, Oxford, 1973.
133 T. Sørensen, *Nonstoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 1981, 441 pp.
134 S. Trasatti, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Elsevier, Amsterdam, Part A, 1980, 366 pp.; Part B, 1981, 336 pp.
135 N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, London, 1971, 659 pp.
136 B.F. Hoskins, R.L. Martin, *Aust. J. Chem.* **48**, 709–739 (1995). R.L. Martin, *J. Chem.* Soc., *Dalton Trans.*, 3659–3670 (1997).

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ 5
ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ 7
ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ 8

ГЛАВА 1. **ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ. ИЗОТОПЫ И АТОМНЫЕ МАССЫ** 10

1.1. Введение 10
1.2. Происхождение Вселенной 10
1.3. Распространенность элементов во Вселенной 11
1.4. Эволюция звезд и их спектральные классы 14
1.5. Синтез элементов 17
1.5.1. Горение водорода 17
1.5.2. Горение гелия и углерода 18
1.5.3. α-Процесс 19
1.5.4. e-Процесс (равновесный процесс) 20
1.5.5. *s*-, *r*-Процессы (медленный и быстрый захват нейтронов) 20
1.5.6. *p*-Процесс (захват протона) 21
1.5.7. *x*-Процесс 21
1.6. Атомные массы 23
1.6.1. Неопределенность атомных масс 24
1.6.2. Проблема радиоактивных элементов 26
Литература 27

ГЛАВА 2. **ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА** 28

2.1. Введение 28
2.2. Электронное строение атомов 28
2.3. Периодическое изменение свойств элементов 30
2.3.1. Изменение атомных и физических свойств 30
2.3.2. Закономерности в изменении химических свойств 33
2.4. Предсказание новых элементов и соединений 35
Литература 38

ГЛАВА 3. **ВОДОРОД** 39

3.1. Введение 39
3.2. Атомные и физические свойства водорода 40
3.2.1. Изотопы водорода 40
3.2.2. Орто- и пара-водород 41
3.2.3. Ионизированные формы водорода 43
3.3. Получение, производство и применение 44
3.3.1. Водород 44
3.3.2. Дейтерий 46
3.3.3. Тритий 46
3.4. Химические свойства 49
3.4.1. Координационная химия водорода 50
3.5. Протонные кислоты и основания 53
3.6. Водородная связь 57
3.6.1. Влияние на свойства 58
3.6.2. Влияние на структуру 61
3.6.3. Прочность водородных связей и их теоретическое описание 65
3.7. Водородные соединения элементов 68
Литература 71

ГЛАВА 4. ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ И ФРАНЦИЙ 74

4.1. Введение 74
4.2. Элементы 74
4.2.1. Открытие и выделение 74
4.2.2. Распространенность и нахождение в природе 75
4.2.3. Производство и использование металлов 76
4.2.4. Атомные и физические свойства 80
4.2.5. Химические свойства 81
4.2.6. Растворы в жидком аммиаке и других растворителях 82
4.3. Соединения 84
4.3.1. Модель ионной связи 84
4.3.2. Галогениды и гидриды 86
4.3.3. Оксиды, пероксиды, надпероксиды и субоксиды 88
4.3.4. Гидроксиды 90
4.3.5. Соли оксокислот и другие соединения 91
4.3.6. Координационная химия 94
4.3.7. Имиды, амиды и родственные соединения 101
4.3.8. Металлоорганические соединения 104
Литература 107

ГЛАВА 5. БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И РАДИЙ 110

5.1. Введение 110
5.2. Элементы 111
5.2.1. Распространенность и нахождение в природе 111
5.2.2. Производство и применение металлов 112
5.2.3. Атомные и физические свойства 113
5.2.4. Химические свойства 115
5.3. Соединения 115
5.3.1. Введение 115
5.3.2. Гидриды и галогениды 117
5.3.3. Оксиды и гидроксиды 121
5.3.4. Соли оксокислот и координационные соединения 123
5.3.5. Металлоорганические соединения 126
Бериллий 126
Магний 131
Кальций, стронций и барий 136
Литература 137

ГЛАВА 6. БОР 139

6.1. Введение 139
6.2. Бор [1] 139
6.2.1. Выделение и очистка простого вещества 139
6.2.2. Структура кристаллического бора 140
6.2.3. Атомные и физические свойства бора 142
6.2.4. Химические свойства 144
6.3. Бориды 145
6.3.1. Введение 145
6.3.2. Получение и стехиометрия 145
6.3.3. Структуры боридов 146
6.4. Бораны (гидриды бора) 150
6.4.1. Введение 150
6.4.2. Образование связей и топология 156
6.4.3. Получение и свойства боранов 160
6.4.4. Химия малых боранов и борогидридных анионов (B_1–B_4) 161
6.4.5. Бораны и борогидридные анионы среднего размера (B_5–B_9) 167
6.4.6. Химия нидо-декаборана $B_{10}H_{14}$ 169
6.4.7. Химия клозо-$B_nH_n^{2-}$ 174
6.5. Карбораны 175

6.6. Металлокарбораны ... 182
6.7. Галогениды бора ... 187
6.7.1. Тригалогениды бора ... 187
6.7.2. Низшие галогениды бора ... 191
6.8. Кислородные соединения бора ... 194
6.8.1. Оксиды и оксокислоты бора ... 194
6.8.2. Бораты ... 196
6.8.3. Органические соединения со связью бор–кислород ... 198
6.9. Соединения бора с азотом ... 198
6.10. Другие соединения бора ... 202
6.10.1. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами фосфора, мышьяка или сурьмы ... 202
6.10.2. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами серы, селена и теллура ... 203
Литература ... 205

ГЛАВА 7. АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ И ТАЛЛИЙ ... 208

7.1. Введение ... 208
7.2. Элементы ... 209
7.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 209
7.2.2. Получение и использование металлов ... 210
7.2.3. Атомные и физические свойства ... 213
7.2.4. Химические свойства ... 216
7.3. Соединения ... 218
7.3.1. Гидриды и родственные соединения ... 218
7.3.2. Галогениды и галогенидные комплексы ... 223
Тригалогениды алюминия ... 223
Тригалогениды галлия, индия и таллия ... 226
Низшие галогениды галлия, индия и таллия ... 229
7.3.3. Оксиды и гидроксиды ... 231
7.3.4. Тройные и более сложные оксиды ... 235
Шпинели и родственные соединения ... 235
Натриевый β-глинозем и родственные фазы ... 237
Алюминат трикальция $Ca_3Al_2O_6$ ... 238
7.3.5. Другие неорганические соединения ... 239
Халькогениды ... 239
Соединения, содержащие связи с N, P, As, Sb или Bi ... 242
Некоторые соединения с необычной стереохимией ... 243
7.3.6. Металлоорганические соединения ... 245
Алюминийорганические соединения ... 245
Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия ... 249
Гетероциклы и кластеры со связью $Al–N_6$ ... 251
Литература ... 253

ГЛАВА 8. УГЛЕРОД ... 255

8.1. Введение ... 255
8.2. Углерод ... 256
8.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 256
8.2.2. Аллотропные формы ... 260
8.2.3. Атомные и физические свойства ... 262
8.2.4. Фуллерены ... 264
Строение фуллеренов ... 266
Другие аллотропные формы углерода ... 267
Химия фуллеренов ... 268
8.2.5. Химические свойства углерода ... 273
8.3. Соединения включения графита ... 276
8.4. Карбиды ... 280
Металлокарбоэдрены (меткары) ... 283
8.5. Гидриды, галогениды и оксогалогениды ... 284
8.6. Оксиды и карбонаты ... 288

8.7. Халькогениды и родственные соединения ... 295
8.8. Цианиды и другие соединения со связью углерод-азот ... 299
8.9. Металлоорганические соединения ... 305
Литература ... 305

ГЛАВА 9. **КРЕМНИЙ** ... 310

9.1. Введение ... 310
9.2. Кремний ... 311
9.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 311
9.2.2. Выделение, промышленное производство и технологическое применение ... 311
9.2.3. Атомные и физические свойства ... 312
9.2.4. Химические свойства ... 313
9.3. Соединения ... 316
9.3.1. Силициды ... 316
9.3.2. Гидриды кремния (силаны) ... 317
9.3.3. Галогениды кремния и родственные комплексы ... 320
9.3.4. Диоксид кремния и кремниевые кислоты ... 322
9.3.5. Силикатные минералы ... 326
Силикаты, содержащие дискретные анионы (островные силикаты) ... 327
Цепочечные силикаты ... 328
Слоистые силикаты ... 329
Каркасные силикаты ... 334
9.3.6. Другие неорганические соединения кремния ... 338
9.3.7. Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе (силиконы) ... 340
Литература ... 344

ГЛАВА 10. **ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ** ... 347

10.1. Введение ... 347
10.2. Элементы ... 348
10.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 348
10.2.2. Производство и применение простых веществ ... 348
10.2.3. Атомные и физические свойства ... 350
10.2.4. Химические свойства ... 352
10.3. Соединения ... 353
10.3.1. Гидриды и гидрогалогениды ... 353
10.3.2. Галогениды и родственные комплексы ... 354
Галогениды германия ... 355
Галогениды олова ... 356
Галогениды свинца ... 359
10.3.3. Оксиды и гидроксиды ... 360
10.3.4. Производные оксокислот ... 363
10.3.5. Другие неорганические соединения ... 366
10.3.6. Связи металл–металл, кластеры ... 368
10.3.7. Металлоорганические соединения ... 371
Германий ... 371
Олово ... 374
Свинец ... 377
Литература ... 379

ГЛАВА 11. **АЗОТ** ... 382

11.1. Введение ... 382
11.2. Элемент ... 383
11.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 383
11.2.2. Производство и использование азота ... 386
11.2.3. Атомные и физические свойства ... 387
11.2.4. Химические свойства ... 387
11.3. Соединения ... 391
11.3.1. Нитриды, азиды и нитридокомплексы ... 391

11.3.2. Аммиак и соли аммония ... 394
Жидкий аммиак как растворитель ... 397
11.3.3. Другие гидриды азота ... 399
Гидразин ... 400
Гидроксиламин ... 403
Азид водорода ... 405
11.3.4. Термодинамические соотношения между N-содержащими частицами ... 406
11.3.5. Галогениды азота и родственные соединения ... 410
11.3.6. Оксиды азота ... 414
Закись азота (монооксид диазота) N_2O ... 414
Оксид азота (монооксид азота) NO ... 416
Триоксид диазота N_2O_3 ... 423
Диоксид азота NO_2 и тетраоксид диазота N_2O_4 ... 424
Пентаоксид диазота N_2O_5 и триоксид азота NO_3 ... 427
11.3.7. Оксокислоты, оксоанионы и соли оксокислот азота ... 428
Азотноватистая кислота и гипонитриты ... 428
Азотистая кислота и нитриты ... 430
Азотная кислота и нитраты ... 433
Ортонитраты $M_3^INO_4$ ... 439
Литература ... 440

ГЛАВА 12. **ФОСФОР** ... 444

12.1. Введение ... 444
12.2. Элемент ... 446
12.2.1. Распространенность и нахождение в природе ... 446
12.2.2. Производство и применение фосфора в виде простого вещества ... 449
12.2.3. Аллотропные формы фосфора ... 449
12.2.4. Атомные и физические свойства ... 452
12.2.5. Химические свойства и стереохимия ... 453
12.3. Соединения фосфора ... 457
12.3.1. Фосфиды ... 457
12.3.2. Фосфин и его производные ... 460
12.3.3. Галогениды фосфора ... 462
Тригалогениды фосфора ... 463
Тетрагалогениды дифосфора и другие низшие галогениды фосфора ... 465
Пентагалогениды фосфора ... 465
Псевдогалогениды фосфора(III) ... 468
12.3.4. Оксогалогениды и тиогалогениды фосфора ... 468
12.3.5. Оксиды, сульфиды, селениды фосфора и их производные ... 469
Оксиды ... 470
Сульфиды ... 472
Оксосульфиды ... 475
12.3.6. Оксокислоты фосфора и их соли ... 475
Гипофосфористая кислота и гипофосфиты [$H_2PO(OH)$ и H_2PO^{2-}] ... 478
Фосфористая кислота и фосфиты [$HPO(OH)_2$ и HPO_3^{2-}] ... 479
Гипофосфорная кислота ($H_4P_2O_6$) и гипофосфаты ... 480
Другие низшие оксокислоты фосфора ... 481
Фосфорные кислоты ... 481
Ортофосфаты ... 487
Цепочечные полифосфаты ... 490
цикло-Полифосфорные кислоты и *цикло*-полифосфаты ... 493
12.3.7. Соединения со связями фосфор–азот ... 494
Циклофосфазаны ... 496
Фосфазены ... 496
Полифосфазены ... 498
12.3.8. Фосфорорганические соединения ... 504
Литература ... 507

ГЛАВА 13. **МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ** 511

13.1. Введение 511
13.2. Элементы 512
13.2.1. Распространенность, нахождение в природе и получение 512
13.2.2. Атомные и физические свойства 514
13.2.3. Химические свойства и общие групповые закономерности 516
13.3. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута 518
13.3.1. Интерметаллические соединения и сплавы 518
13.3.2. Гидриды мышьяка, сурьмы и висмута 519
13.3.3. Галогениды и их производные 521
Тригалогениды MX_3 522
Пентагалогениды MX_5 524
Смешанные и низшие галогениды 525
Галогенидные комплексы M^{III} и M^{V} 527
Оксогалогениды 531
13.3.4. Оксиды и оксосоединения 533
Оксосоединения M^{III} 533
Оксиды со смешанной валентностью элемента 536
Оксосоединения M^{V} 537
13.3.5. Сульфиды и родственные соединения 539
13.3.6. Связи металл–металл и кластеры 542
13.3.7. Другие неорганические соединения 549
13.3.8. Металлоорганические соединения 550
Органические производные As^{III} 550
Органические производные As^{V} 551
Физиологическое действие мышьяксодержащих соединений 552
Сурьмаорганические и висмуторганические соединения 554
Литература 556

ГЛАВА 14. **КИСЛОРОД** 560

14.1. Элемент 560
14.1.1. Введение 560
14.1.2. Распространение в природе 561
14.1.3. Получение 562
14.1.4. Атомные и физические свойства 563
14.1.5. Другие формы кислорода 566
Озон 566
Атомарный кислород 570
14.1.6. Химические свойства дикислорода O_2 570
14.2. Соединения кислорода 573
14.2.1. Координационная химия: кислород в роли лиганда 573
14.2.2. Вода 577
Введение 577
Распространение воды в природе и ее запасы 578
Физические свойства и строение 579
Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты 581
Химические свойства 583
Поливода 588
14.2.3. Пероксид водорода 588
Физические свойства 588
Химические свойства 589
14.2.4. Фториды кислорода 592
14.2.5. Оксиды 594
Различные варианты классификации 594
Нестехиометрия 596
Литература 598