

ОГЛАВЛЕНИЕ

Химия s-элементов	3
1. Водород	4
1.1. Общая характеристика	4
1.1.1. Строение атома. Изотопы	4
1.1.2. Свойства атома	5
1.2. Простое вещество	6
1.2.1. Получение	6
1.2.2. Физические свойства	7
1.2.3. Химические свойства	8
1.3. Соединения	9
1.3.1. Водородные соединения элементов	9
1.3.2. Вода	11
1.4. Водород в природе и технике	13
1.4.1. Природные формы	13
1.4.2. История открытия	13
1.4.3. Применение	14
1.4.4. Биологическое значение	14
2. Элементы группы IA (1): Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	16
2.1. Общая характеристика	16
2.1.1. Строение атомов. Изотопы	16
2.1.2. Свойства атомов	17
2.2. Простые вещества	19
2.2.1. Получение	19
2.2.2. Физические свойства	21
2.2.3. Химические свойства	21
2.3. Соединения	25
2.3.1. Кислородные соединения	25
2.3.2. Гидроксиды	29
2.3.3. Соли	30
2.3.4. Бинарные соединения с неметаллами	35
2.3.5. Комплексные соединения	36
2.4. Особенности химии лития	38
2.4.1. Свойства атома	38
2.4.2. Соли	39

2.4.3. Литийорганические соединения	41
2.5. Щелочные элементы в природе и технике	43
2.5.1. Природные формы	43
2.5.2. История открытия	45
2.5.3. Применение	46
2.5.4. Биологическое значение	48
3. Элементы группы IIА (2): Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	51
3.1. Общая характеристика	51
3.1.1. Строение атомов. Изотопы	51
3.1.2. Свойства атомов	52
3.2. Простые вещества	53
3.2.1. Получение	53
3.2.2. Физические свойства	54
3.2.3. Химические свойства	55
3.3. Соединения	58
3.3.1. Кислородные соединения	58
3.3.2. Гидроксиды	60
3.3.3. Соли	62
3.3.4. Галогениды	64
3.3.5. Бинарные соединения	67
3.3.6. Комплексные соединения	68
3.3.7. Металлоорганические соединения	70
3.4. Особенности химии бериллия	72
3.4.1. Свойства атома	72
3.4.2. Простое вещество	72
3.4.3. Поведение в водных растворах	72
3.4.4. Методы разделения бериллия и алюминия	73
3.5. Элементы группы IIА в природе и технике	74
3.5.1. Природные формы	74
3.5.2. История открытия	78
3.5.3. Применение	79
3.5.4. Биологическое значение	82

Химия *p*-элементов 85

4. Элементы группы IIIА (13): B, Al, In, Ga, Tl, Nh	86
4.1. Общая характеристика	86
4.1.1. Строение атомов. Изотопы	86
4.1.2. Свойства атомов	86
4.2. Простые вещества	89
4.2.1. Получение	89
4.2.2. Физические свойства	91
4.2.3. Химические свойства	92
4.3. Соединения	94

4.3.1. Водородные соединения	94
4.3.2. Кислородные соединения	95
4.3.3. Соли	96
4.3.4. Галогениды	96
4.3.5. Халькогениды	97
4.4. Особенности химии бора	98
4.4.1. Свойства атома	98
4.4.2. Простое вещество	99
4.4.3. Водородные соединения (бораны)	100
4.4.4. Кислородные соединения	103
4.4.5. Бинарные соединения	107
4.5. Особенности химии алюминия	110
4.5.1. Простое вещество	110
4.5.2. Кислородные соединения	111
4.5.3. Поведение в водных растворах	113
4.5.4. Галогениды	114
4.6. Элементы группы IIIA в природе и технике	115
4.6.1. Природные формы	115
4.6.2. История открытия	117
4.6.3. Применение	119
4.6.4. Биологическое значение	120
5. Элементы группы IVA (14): C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl	124
5.1. Общая характеристика	124
5.1.1. Строение атомов. Изотопы	124
5.1.2. Свойства атомов	124
5.2. Простые вещества	127
5.2.1. Получение	127
5.2.2. Физические свойства	128
5.2.3. Химические свойства	130
5.3. Сложные вещества	133
5.3.1. Водородные соединения	133
5.3.2. Кислородные соединения	133
5.4. Особенности химии углерода	135
5.4.1. Простое вещество	135
5.4.2. Карбиды	136
5.4.3. Водородные соединения	137
5.4.4. Кислородные соединения	138
5.4.5. Псевдогалогениды и производные угольной кислоты	142
5.5. Особенности химии кремния	144
5.5.1. Простое вещество	144
5.5.2. Водородные соединения	145
5.5.3. Кислородные соединения	145
5.6. Особенности химии олова и свинца	149

5.6.1. Простые вещества	149
5.6.2. Кислородные соединения	151
5.6.3. Соединения олова(II) и свинца(II)	153
5.6.4. Соединения олова(IV) и свинца(IV)	154
5.7. Элементы группы IVA в природе и технике	155
5.7.1. Природные формы	155
5.7.2. История открытия	156
5.7.3. Применение	158
5.7.4. Биологическое значение	159
6. Элементы группы VA (15): N, P, As, Sb, Bi, Mc	164
6.1. Общая характеристика	164
6.1.1. Строение атомов. Изотопы	164
6.1.2. Свойства атомов	164
6.2. Простые вещества	167
6.2.1. Получение	167
6.2.2. Физические свойства	167
6.2.3. Химические свойства	168
6.3. Соединения	169
6.3.1. Водородные соединения	169
6.3.2. Кислородные соединения	170
6.3.3. Соединения с серой	172
6.4. Особенности химии азота	173
6.4.1. Простое вещество	173
6.4.2. Нитриды	174
6.4.3. Водородные соединения	174
6.4.4. Кислородные соединения	181
6.4.5. Взаимопревращения соединений азота	191
6.4.6. Соединения с галогенами	193
6.5. Фосфор	194
6.5.1. Простое вещество	194
6.5.2. Водородные соединения	195
6.5.3. Кислородные соединения	195
6.5.4. Галогениды	202
6.6. Элементы группы VA в природе и технике	203
6.6.1. Природные формы	203
6.6.2. История открытия	204
6.6.3. Применение	207
6.6.4. Биологическое значение	207
7. Элементы группы VIA (16): O, S, Se, Te, Po, Lv	211
7.1. Общая характеристика	211
7.1.1. Строение атомов. Изотопы	211
7.1.2. Свойства атомов	213
7.2. Простые вещества	213
7.2.1. Получение	213

7.2.2. Физические свойства	214
7.2.3. Химические свойства	215
7.3. Соединения	216
7.3.1. Водородные соединения	216
7.3.2. Кислородные соединения	217
7.3.3. Халькогениды металлов	220
7.4. Особенности химии кислорода	220
7.4.1. Простое вещество	220
7.4.2. Водородные соединения	222
7.4.3. Фториды кислорода	225
7.5. Особенности химии серы	226
7.5.1. Простое вещество	226
7.5.2. Водородные соединения	228
7.5.3. Кислородные соединения	232
7.5.4. Галогениды	240
7.6. Элементы группы VIA в природе и технике	241
7.6.1. Природные формы	241
7.6.2. История открытия	242
7.6.3. Применение	243
7.6.4. Биологическое значение	244
8. Элементы группы VIIA (17): F, Cl, Br, I, At, Ts	249
8.1. Общая характеристика	249
8.1.1. Строение атомов. Изотопы	249
8.1.2. Свойства атомов	249
8.2. Простые вещества	251
8.2.1. Получение	251
8.2.2. Физические свойства	252
8.2.3. Химические свойства	254
8.3. Соединения	258
8.3.1. Водородные соединения	258
8.3.2. Кислородные соединения	261
8.3.3. Межгалогенные соединения	267
8.4. Особенности химии фтора	268
8.4.1. Свойства атома и молекулы	268
8.4.2. Простое вещество	268
8.4.3. Атомарный фтор	269
8.4.4. Фтороводород	274
8.5. Галогены в природе и технике	275
8.5.1. Природные формы	275
8.5.2. История открытия	276
8.5.3. Применение	278
8.5.4. Биологическое значение	279
9. Элементы группы VIIIA (18): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og	284
9.1. Общая характеристика	284

9.1.1. Строение атомов. Изотопы	284
9.1.2. Свойства атомов	286
9.2. Простые вещества	286
9.2.1. Получение	286
9.2.2. Физические свойства	286
9.2.3. Химические свойства	288
9.3. Соединения	290
9.3.1. Соединения с фтором	290
9.3.2. Соединения с кислородом	293
9.4. благородные газы в природе и технике	293
9.4.1. Природные формы	293
9.4.2. История открытия	294
9.4.3. Применение	295
9.4.4. Биологическое значение	296

Химия *d*-элементов 299

10. Элементы группы ПБ (3): Sc, Y, La, Ac	300
10.1. Общая характеристика	300
10.1.1. Строение атомов. Изотопы	300
10.1.2. Свойства атомов	301
10.2. Простые вещества	301
10.2.1. Получение	301
10.2.2. Физические свойства	302
10.2.3. Химические свойства	303
10.3. Соединения	303
10.3.1. Кислородные соединения	303
10.3.2. Соли	304
10.3.3. Комплексные соединения	304
10.4. Элементы группы ПБ в природе и технике	305
10.4.1. Природные формы	305
10.4.2. История открытия	305
10.4.3. Применение	306
10.4.4. Биологическое значение	307
11. Элементы группы IVБ (4): Ti, Zr, Hf, Rf	308
11.1. Общая характеристика	308
11.1.1. Строение атомов. Изотопы	308
11.1.2. Свойства атомов	309
11.2. Простые вещества	309
11.2.1. Получение	309
11.2.2. Физические свойства	310
11.2.3. Химические свойства	311
11.3. Соединения	313
11.3.1. Кислородные соединения	313

11.3.2. Галогениды	316
11.3.3. Комплексные соединения	318
11.4. Элементы группы IVБ в природе и технике	321
11.4.1. Природные формы	321
11.4.2. История открытия	321
11.4.3. Применение	323
11.4.4. Биологическое значение	323
12. Элементы группы VB (15): V, Nb, Ta, Db	325
12.1. Общая характеристика	325
12.1.1. Строение атомов. Изотопы	325
12.1.2. Свойства атомов	325
12.2. Простые вещества	327
12.2.1. Получение	327
12.2.2. Физические свойства	327
12.2.3. Химические свойства	328
12.3. Соединения	329
12.3.1. Кислородные соединения	329
12.3.2. Химия водных растворов	332
12.3.3. Галогениды	334
12.3.4. Комплексные соединения	336
12.4. Элементы группы VB в природе и технике	339
12.4.1. Природные формы	339
12.4.2. История открытия	340
12.4.3. Применение	341
12.4.4. Биологическое значение	342
13. Элементы группы VIБ (6): Cr, Mo, W, Sg	344
13.1. Общая характеристика	344
13.1.1. Строение атомов. Изотопы	344
13.1.2. Свойства атомов	345
13.2. Простые вещества	345
13.2.1. Получение	345
13.2.2. Физические свойства	346
13.2.3. Химические свойства	346
13.3. Соединения	347
13.3.1. Кислородные соединения	347
13.3.2. Галогениды	352
13.3.3. Сульфиды	354
13.3.4. Комплексные соединения	355
13.4. Элементы группы VIБ в природе и технике	358
13.4.1. Природные формы	358
13.4.2. История открытия	359
13.4.3. Применение	360
13.4.4. Биологическое значение	360
14. Элементы группы VIIБ (7): Mn, Tc, Re, Bh	363
14.1. Общая характеристика	363

14.1.1. Строение атомов. Изотопы	363
14.1.2. Свойства атомов	363
14.2. Простые вещества	364
14.2.1. Получение	364
14.2.2. Физические свойства	365
14.2.3. Химические свойства	365
14.3. Соединения	368
14.3.1. Кислородные соединения	368
14.3.2. Сульфиды	372
14.3.3. Комплексные соединения	373
14.3.4. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца	375
14.4. Элементы группы VIII в природе и технике	377
14.4.1. Природные формы	377
14.4.2. История открытия	377
14.4.3. Применение	378
14.4.4. Биологическое значение	378
15. Элементы групп VIII (8–10): Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt, Ds	381
15.1. Общая характеристика	381
15.1.1. Строение атомов. Изотопы	381
15.1.2. Свойства атомов	383
15.2. Простые вещества	384
15.2.1. Получение	384
15.2.2. Физические свойства	387
15.2.3. Химические свойства	389
15.3. Соединения	391
15.3.1. Кислородные соединения	391
15.3.2. Комплексные соединения	392
15.4. Семейство железа	393
15.4.1. Простые вещества	393
15.4.2. Оксиды и гидроксиды	395
15.4.3. Соли	398
15.4.4. Комплексные соединения	401
15.5. Платиновые металлы	409
15.5.1. Простые вещества	409
15.5.2. Оксиды и гидроксиды	410
15.5.3. Галогениды	413
15.5.4. Комплексные соединения	414
15.6. Элементы группы VIII в природе и технике	418
15.6.1. Природные формы	418
15.6.2. История открытия	419
15.6.3. Применение	420
15.6.4. Биологическое значение	421

16. Элементы группы IB (11): Cu, Ag, Au, Rg	424
16.1. Общая характеристика	424
16.1.1. Строение атомов. Изотопы	424
16.1.2. Свойства атомов	426
16.2. Простые вещества	427
16.2.1. Получение	427
16.2.2. Физические свойства	428
16.2.3. Химические свойства	429
16.3. Соединения	430
16.3.1. Соединения с кислородом	430
16.3.2. Соли	434
16.3.3. Галогениды	436
16.3.4. Соединения с неметаллами	440
16.3.5. Комплексы	441
16.4. Элементы группы IB в природе и технике	445
16.4.1. Природные формы	445
16.4.2. История открытия	445
16.4.3. Применение	446
16.4.4. Биологическая активность	446
17. Элементы группы IIB (12): Zn, Cd, Hg, Cn	449
17.1. Общая характеристика	449
17.1.1. Строение атомов. Изотопы	449
17.1.2. Свойства атомов	450
17.2. Простые вещества	451
17.2.1. Получение	451
17.2.2. Физические свойства	452
17.2.3. Химические свойства	453
17.3. Соединения	455
17.3.1. Кислородные соединения	455
17.3.2. Сульфиды	457
17.3.3. Галогениды	459
17.3.4. Соли	462
17.3.5. Комплексы	464
17.4. Элементы группы IIB в природе и технике	468
17.4.1. Природные формы	468
17.4.2. История открытия	468
17.4.3. Применение	469
17.4.4. Биологическое значение	470

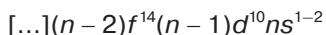
Химия *f*-элементов 473

18. Лантаниды и актиниды	474
18.1. Общая характеристика	474
18.1.1. Строение атомов	474
18.1.2. Специфика изучения радиоактивных актинидов	478

18.2. Общие закономерности в свойствах f -элементов	480
18.2.1. Закономерности в изменении степеней окисления	480
18.2.2. Изовалентная аналогия и актинидная концепция	482
18.2.3. Лантанидное и актинидное сжатие	485
18.2.4. Тетрад-эффект	487
18.3. Простые вещества	489
18.3.1. Получение	489
18.3.2. Физические свойства	492
18.3.3. Химические свойства	492
18.4. Соединения Ln(II), Ln(III), Ln(IV) и An(II), An(III), An(IV)	493
18.4.1. Кислородные соединения	493
18.4.2. Галогениды	497
18.4.3. Соли	506
18.4.4. Поведение в водных растворах	510
18.4.5. Комплексные соединения	516
18.4.6. Металлоорганические соединения	522
18.5. Соединения актинидов в высоких степенях окисления ..	526
18.5.1. Кислородные соединения	526
18.5.2. Галогениды	527
18.5.3. Поведение в водных растворах	529
18.6. Лантаниды и актиниды в природе и технике	534
18.6.1. Природные формы	534
18.6.2. История открытия лантанидов	536
18.6.3. История открытия и синтеза актинидов	539
18.6.4. Применение	540
18.6.5. Биологическое значение	543

ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

- ✓ Общая электронная формула:



- ✓ Степени окисления s-элементов в соединениях немногочисленны (от -I до +II); высшая степень окисления равна номеру группы.
- ✓ Для s-элементов не характерно образование кратных ($\sigma + \pi$)-связей.
- ✓ Для s-элементов (кроме водорода и гелия) характерны металлические свойства.
- ✓ С увеличением порядкового номера элемента (сверху вниз по группе) металлические свойства элементов усиливаются.

1 Водород

1.1. Общая характеристика

1.1.1. Строение атома. Изотопы

Водород (H) — первый элемент Периодической системы элементов. Его атом содержит один электрон, который в основном состоянии находится на $1s$ -подуровне.

В первый период входят всего два элемента — водород и гелий. Гелий традиционно помещают в группу VIIIA (18-ю группу), так как его свойства совпадают со свойствами других благородных газов. Место водорода остается неопределенным.

По электронному строению ($1s^1$) и способности образовывать одновалентные катионы водород похож на щелочные элементы. Однако, в отличие от катионов щелочных элементов, свободный катион водорода H^+ представляет собой элементарную частицу — протон, размеры которого в 10^5 раз меньше, чем размеры ионов других элементов. Ион H^+ не найден ни в кристаллической решетке, ни в водном растворе.

Водород также может, подобно галогенам, проявлять степень окисления $-I$ и образовывать двухатомные молекулы. Однако гидрид-ион H^- гораздо менее распространен, чем галогенид-ионы. На него не распространяются закономерности, наблюдаемые в группе галогенов, в частности, изменение восстановительных свойств.

Следует отметить, что по некоторым свойствам, например по значениям электроотрицательности, водород имеет сходство с элементами групп IIIA (13) и IVA (14). Свойства связей водород—элемент похожи скорее на свойства связей углерод—элемент, чем на свойства ионных связей, образованных щелочными металлами или галогенами. Поэтому водород нельзя однозначно отнести ни к одной из групп Периодической системы. Во многих вариантах Периодической системы водород помещают одновременно в несколько групп.

Природный водород существует в виде трех изотопов: стабильных протия 1H и дейтерия 2H (обозначают буквой D) и радиоактивного трития 3H (обозначают буквой T). Содержание дейтерия в природной

смеси изотопов составляет 0,015%, трития — $1 \cdot 10^{-7}\%$. Тритий постоянно образуется в верхних слоях атмосферы в результате ядерных реакций, вызываемых действием космического излучения. Он распадается с выбросом электрона и образованием ${}^3\text{He}$ (период полураспада — около 12 лет).

1.1.2. Свойства атома

Размеры атома водорода значительно меньше, чем размеры атомов других элементов. Его атомный радиус (радиус сферы, в которую заключена подавляющая часть электронной плотности) равен 46 пм, а ковалентный радиус (половина длины связи Н—Н) составляет 37 пм.

По энергетическим характеристикам атомы водорода занимают промежуточное место между атомами щелочных элементов и галогенов и близки по таковым к элементам IIIA- и IVA-групп. Так, энергия ионизации водорода равна 13,60 эВ, или 1312 кДж/моль, а электроотрицательность по шкале Оллреда–Рохова составляет 2,10 (или 2,2 по шкале Полинга).

Атом водорода может отдать свой единственный электрон, превратившись в протон, или же присоединить еще один электрон, построив свою электронную оболочку до устойчивой конфигурации $1s^2$. Поэтому для водорода в соединениях характерны степени окисления +I и -I. В водородных соединениях некоторых элементов (например, фосфора), имеющих почти такую же электроотрицательность, как у водорода, степень окисления водорода считают равной нулю.

После удаления $1s$ -электрона из атома водорода остается свободный протон с радиусом около $1,5 \cdot 10^{-3}$ пм, который не может реально существовать в конденсированных фазах. В растворах и в твердых телах он присоединяется к другим частицам, образуя, например, ионы H_3O^+ , NH_4^+ .

Расчитанный теоретически радиус изолированного гидрид-иона H^- равен 208 пм; его большая величина служит причиной весьма сильной деформируемости электронной оболочки гидрид-иона в реальных соединениях. Так, например, в гидридах щелочных металлов кристаллографический (т. е. экспериментально определенный) радиус иона H^- равен 130–140 пм. Такое уменьшенное значение радиуса H^- по сравнению с расчетной величиной указывает на сильную поляризуемость гидрид-иона. Одно из следствий легкой деформируемости электронной оболочки иона H^- — заметный вклад ковалентной составляющей сил в образование солеобразных (ионных) гидридов.

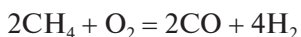
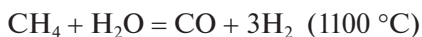
Согласно методу валентных связей, атом водорода, имея единственный валентный электрон, может образовать только одну связь, т. е. максимальное координационное число водорода должно равняться-

ся единице. Однако метод молекулярных орбиталей допускает образование водородом большего числа связей (с порядком меньше единицы). Так, например, в простейшем водородном соединении бора диборане — B_2H_6 — координационное число водорода равно двум, а кратность мостиковых связей водород—бор составляет 0,5. В более сложных борводородах координационное число водорода достигает трех. Предполагают, что в таких комплексах, как $[HRu_6(CO)_{18}]^-$, у атома водорода $KЧ = 6$.

1.2. Простое вещество

1.2.1. Получение

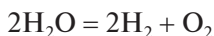
Водород в больших количествах получают в промышленности из природного газа с использованием катализаторов — никеля или кобальта:



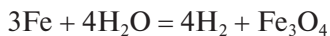
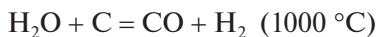
Дальнейшее взаимодействие монооксида углерода с водяным паром в присутствии катализатора (железо) приводит к получению дополнительного количества водорода:



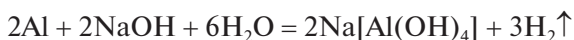
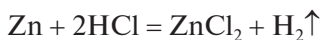
Чистый водород (свыше 99,95% H_2) получают одновременно с кислородом электролизом воды (раствора кислоты или щелочи):



Долгое время в промышленности применяли способ получения водорода взаимодействием паров воды с углем или раскаленными металлами, например с железом:



В лаборатории водород обычно получают действием растворов кислот или щелочей на металлы, например:



Для получения небольших количеств водорода удобно использовать разложение гидридов металлов, например гидроксида кальция:



1.2.2. Физические свойства

Водород образует двухатомные молекулы H_2 . При обычных условиях он представляет собой газ без цвета, запаха и вкуса. Температуры плавления и кипения водорода зависят от изотопного состава (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Температуры плавления и кипения водорода, дейтерия и трития

	H_2	D_2	T_2
Температура плавления, °С	-259,19	-254,5	-252,52
Температура кипения, °С	-252,87	-249,49	-248,12

Плотность твердого водорода составляет $0,08 \text{ г/см}^3$. Это самое легкое из всех твердых веществ. Многие другие физические свойства водорода также уникальны, например, водород имеет минимальную вязкость и максимальную теплопроводность. Он легко диффундирует через тонкие мембраны.

Водород мало растворим в воде, но хорошо растворим в палладии, никеле, платине, титане и других металлах.

Как простое вещество водород может существовать в нескольких формах.

Для водорода характерно явление изомерии, связанное с различной ориентацией ядерных спинов. В молекулах *орто*-водорода ядерные спины параллельны, а в молекулах *пара*-водорода — антипараллельны. Молекулярный водород при комнатной температуре на 75% состоит из *орто*-водорода и на 25% — из *пара*-водорода; обе формы находятся в динамическом равновесии. При понижении температуры равновесие смещается в сторону образования *пара*-водорода. Изомеры немного различаются по физическим свойствам: температуры плавления и кипения у *пара*-водорода на $\sim 0,12 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем *орто*-водорода.

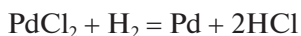
При давлении около 2,5 млн атм водород может перейти в металлическую форму. Теоретически предсказана возможность сверхпроводимости металлического водорода.

Атомарный водород H — радикал, образующийся, в частности, в реакциях металлов с кислотами. Время жизни атомарного водорода составляет около 1 с. Эту форму водорода можно получить (достаточно просто) в тлеющем разряде при низком давлении. Атомарный водород химически более активен, чем молекулярный. Атомы H , не вступившие в химическую реакцию, быстро превращаются в H_2 .

1.2.3. Химические свойства

Энтальпия диссоциации молекулы водорода очень высока — она составляет 435,88 кДж/моль при 298 К. Энергия связи Н—Н выше энергии почти любой другой одинарной связи. Этим обусловлена относительно низкая реакционная способность водорода при комнатной температуре. Заметное термическое разложение молекул водорода начинается только при температуре выше 2000 °С.

При комнатной температуре молекулярный водород малоактивен — реагирует только с фтором и, на свету, с хлором. Тем не менее он легко восстанавливает хлорид палладия(II) в водном растворе:



Этот процесс можно использовать как качественную реакцию для обнаружения водорода.

Более активен атомарный водород, способный реагировать с мышьяком, азотом, серой, фосфором.

При нагревании активность водорода существенно повышается, и он начинает реагировать почти со всеми простыми веществами, причем с неметаллами активнее, чем с металлами. В реакциях с металлами образуются гидриды, в реакциях с неметаллами — летучие водородные соединения.

С кислородом водород реагирует с выделением большого количества теплоты:



При 80–130 °С в присутствии катализаторов (платина, палладий, никель) эта реакция идет достаточно быстро. Водород-кислородная смесь, в которой содержание водорода варьируется от 4 до 95%, взрывоопасна (ее также называют «гремучей» смесью). Эта смесь имеет два предела взрываемости — верхний (с большим содержанием водорода и малым содержанием кислорода) и нижний (с большим содержанием кислорода и малым содержанием кислорода).

С азотом в присутствии катализатора при повышенных температуре и давлении водород образует аммиак, с галогенами — галогеноводороды, с халькогенами — халькогеноводороды. Водород также реагирует с углеродом при высоких температурах с образованием углеводородов.

Водород восстанавливает оксиды, галогениды и другие соединения многих металлов до металлов, а ненасыщенные углеводороды — до насыщенных. Большое практическое значение имеют реакции водорода с монооксидом углерода, при которых в зависимости от условий и катализатора образуются метанол и другие соединения.

1.3. Соединения

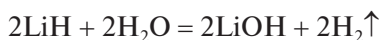
1.3.1. Водородные соединения элементов

Водород образует соединения почти со всеми химическими элементами. Исключение составляют благородные газы, индий, таллий, платиновые металлы (однако водород реагирует с палладием), серебро, золото, кадмий, ртуть и некоторые другие переходные элементы.

В зависимости от природы связи водородные соединения (гидриды) разделяют на ионные (или солеобразные), ковалентные и металлоподобные. Эта классификация условна, так как резких границ между различными типами гидридов нет.

Водородные соединения активных металлов (щелочных и щелочноземельных) являются солеобразными гидридами с ионной связью (например, LiH и CaH_2). Они образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ и являются структурными аналогами соответствующих галогенидов. Это кристаллы, которые в расплавленном состоянии проводят электрический ток; при электролизе таких расплавов водород выделяется на аноде. Радиус гидрид-иона H^- ($1s^2$) существенно изменяется в зависимости от природы металла: от 130 пм в LiH до 152–154 пм в KH , RbH , CsH (для сравнения, ионные радиусы F^- и Cl^- равны 133 и 184 пм соответственно). Термическая устойчивость гидридов щелочных элементов уменьшается от лития к цезию.

Поскольку гидриды активных металлов содержат водород в степени окисления -1 , они проявляют сильные восстановительные свойства и легко окисляются даже водой (с выделением тепла). При этом протекает реакция конмутации, или сопорпорционирования:



Реакционная способность ионных гидридов возрастает от лития к цезию и от кальция к барию. Так, гидрид натрия реагирует с водой еще более бурно, чем сам натрий, а гидриды рубидия и цезия самопроизвольно воспламеняются в сухом воздухе.

Гидрид магния по свойствам и природе химической связи занимает промежуточное положение между ионными и ковалентными гидридами. С водой и водными растворами кислот и щелочей MgH_2 взаимодействует с выделением водорода, однако менее энергично, чем гидриды щелочных и щелочноземельных элементов.

Менее активные металлы, такие как бериллий, алюминий и галлий, образуют полимерные гидриды с ковалентными связями: $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$, Ga_2H_6 . По природе химической связи они близки к бороводородам. Для них характерен дефицит электронов, поэтому образование

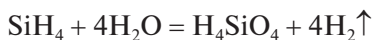
молекул или кристаллов происходит с участием двухэлектронных трехцентровых мостиковых (например, Be—H—Be) и многоцентровых связей. Такие гидриды взаимодействуют с водой с выделением водорода.

Водородные соединения *d*- и *f*-элементов относят к металлоподобным гидридам. Формально такие соединения могут рассматриваться как фазы внедрения водорода в металл. Их образованию всегда предшествует адсорбция водорода на поверхности металла. Металлоподобные гидриды — серые кристаллы с металлическим блеском, устойчивые на воздухе при комнатной температуре. Получено достаточно большое число стехиометрических гидридов *d*- и *f*-элементов состава MH_2 и MH_3 .

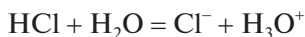
Соединения водорода с другими неметаллами летучи (за исключением углеводородов и бороводородов с большой молярной массой). Их состав зависит от возможных отрицательных степеней окисления неметаллов. Связи в этих соединениях ковалентные.

Устойчивость водородных соединений неметаллов закономерно изменяется в периодах и группах Периодической системы элементов: по периоду слева направо она увеличивается, а по группе сверху вниз уменьшается. Так, в ряду $B_2H_6 \rightarrow CH_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O \rightarrow HF$ устойчивость соединений возрастает.

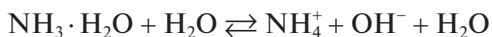
По отношению к воде водородные соединения неметаллов ведут себя по-разному. Некоторые из них, например CH_4 , с водой не реагируют. Водородные соединения кремния, например силан, необратимо разлагаются водой (в присутствии следов щелочи):



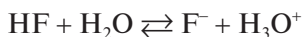
Галогеноводороды, кроме фтороводорода, в водном растворе проявляют свойства сильных кислот и подвергаются необратимому протолиту, например:



Некоторые водородные соединения азота (аммиак, гидразин, гидроксилламин) проявляют в водном растворе слабые основные свойства:



Фтороводород, халькогеноводороды и азидоводород относятся к слабым кислотам (при взаимодействии с водой):



Водород может входить в состав некоторых комплексов в виде гидридолиганда; примеры таких комплексов — $Li[BH_4]$, $Al[BH_4]_3$. Малый размер атома водорода позволяет получать даже такие комплексы, как $[ReH_9]^{2-}$. Все эти соединения проявляют очень сильные вос-

становительные свойства. Комплексные соединения, в координационной сфере которых наряду с другими лигандами содержатся атомы водорода, известны для многих переходных металлов. Первыми были получены $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$ и $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$. Обнаружены также комплексы, содержащие в качестве лиганда молекулярный водород, например $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{H}_2)]$ и $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{H}_2)(\text{NO})]$.

1.3.2. Вода

Важнейшее соединение водорода — оксид H_2O , или просто вода. Атом кислорода в молекуле воды находится в sp^3 -гибридном состоянии (незавершенный тетраэдр). Молекула воды в газовой фазе имеет угловое строение с длиной связи $\text{O}-\text{H}$, равной 96 пм, и валентным углом $104,5^\circ$. Молекула воды полярна (дипольный момент равен 1,86 Д).

Природная вода содержит следы «тяжелой» (дейтерированной) воды D_2O . Физические свойства H_2O и D_2O заметно различаются (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Температуры плавления и кипения воды

	H_2O	D_2O
Температура плавления (т. пл.), $^\circ\text{C}$	0	3,8
Температура кипения (т. кип.), $^\circ\text{C}$	100,0	101,4

Многие физические свойства воды резко отличаются от свойств других водородных соединений элементов VIA-группы. Одна из причин — малые размеры молекул воды (минимальные среди всех жидких веществ при обычных условиях). Вода обладает очень важным свойством — способностью образовывать прочные водородные связи. Молекула вода — единственная трехатомная молекула, образующая четыре водородные связи.

В результате образования водородных связей твердая вода (лёд) имеет рыхлую структуру с обширными замкнутыми полостями двух типов — большими и малыми. В этих полостях могут размещаться подходящие по размеру молекулы других веществ, которые удерживаются в них вандерваальсовыми силами. Так образуются газовые гидраты — **клатраты**, в которых в роли «гостей» выступают молекулы газов или легкокипящих жидкостей (благородные газы, галогены, углеводороды и др.), а в роли «хозяев» — молекулы воды, образу-

ющие кристаллический каркас. По внешнему виду клатраты напоминают снег или рыхлый лед, но в отличие от них могут существовать при температуре выше 0 °С.

Если диаметр молекулы газа не превышает 520 пм (например, в случае Ar, CH₄, H₂S), газ может заполнить все полости кристаллической решетки. Если заняты все полости, число молекул воды, приходящихся на одну молекулу «гостя», составляет 5,75 (например, 4Ar·23H₂O). Молекулы газа с диаметром от 520 до 590 пм (Br₂, CH₃SH, CSO) могут заполнять лишь большие полости. В этом случае минимальное число молекул воды, приходящихся на одну молекулу «гостя», равно 7,66 (например, в 3Br₂·23H₂O). Гидраты газов с диаметром молекул от 590 до 690 пм (таких как C₃H₈, *изо*-C₄H₁₀, CHCl₃) имеют другую структуру и состав, например C₃H₈·17H₂O.

Плотность льда вблизи температуры плавления равна 0,9 г/см³. При плавлении структура льда разрушается, и плотность воды увеличивается. Считают, что при этом разрывается около 9% водородных связей. Максимальная плотность (1,0 г/см³) достигается при температуре 4 °С. При повышении температуры водородные связи продолжают разрушаться, однако даже при температуре кипения их доля в жидкой воде достаточно велика — сохраняется около 80% водородных связей.

Наличие **ассоциатов** (элементов кристаллической структуры воды) наряду с большим дипольным моментом молекул приводит к высокой диэлектрической проницаемости воды ($\epsilon = 78,3$ при 25 °С). Это вызывает заметное ослабление кулоновского притяжения в водной среде, а следовательно, способствует электролитической диссоциации ионных и полярных ковалентных соединений. При этом полярные молекулы воды участвуют в процессах гидратации посредством притяжения соответствующих полюсов полярных молекул воды к образующимся катионам и анионам. В ряде случаев образующиеся связи настолько прочны, что можно говорить о возникновении аквакомплексов. Аквакомплексы обнаружены не только в водных растворах, но и во многих кристаллических структурах.

Жидкая вода подвержена автопротолизу:



и относится к протонным растворителям. В присутствии кислот вода выполняет функцию основания (принимает протон), в присутствии оснований — функцию кислоты (отдает протон). Таким образом, это вещество можно считать *амфотерным*.

Вода — достаточно устойчивое вещество. Термическое разложение воды на простые вещества происходит в заметной степени только при температуре более 2000 °С. Под действием УФ-излучения вода

распадается на ионы H^+ и OH^- , а под ионизирующим излучением радиоактивных веществ образует H_2 , H_2O_2 и свободные радикалы $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$.

Вода реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами с образованием соответствующих гидроксидов и водорода. Из всех неметаллов при обычных условиях с водой взаимодействуют только галогены. Менее активные металлы и неметаллы вступают в реакции с водой при повышенных температурах. Однако при одновременном воздействии воды и окислителей даже при комнатной температуре происходит разрушение металлов средней активности (таких как железо) в результате коррозии.

Вода разлагает многие сложные вещества в результате реакций гидролиза.

Сильные восстановители (активные металлы) восстанавливают воду до водорода, а окислители превращают в кислород (в том числе в ходе фотосинтеза).

1.4. Водород в природе и технике

1.4.1. Природные формы

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Так, Солнце на 84% состоит из атомов водорода.

Земная кора содержит 1% водорода по массе. Однако относительно малое содержание водорода обусловлено его небольшой массой; при этом около 17% всех атомов на Земле — атомы водорода.

В атмосфере содержится очень мало водорода. Больше всего этого элемента в гидросфере. Кислородное соединение водорода — вода — самое распространенное вещество на Земле. В литосфере водород находится в составе природного газа и нефти. Водород входит в состав всех органических соединений; это важнейший элемент, содержащийся в живых организмах.

1.4.2. История открытия

Водород был открыт в первой половине XVI в. немецким врачом и естествоиспытателем Парацельсом¹. Горение и взрывы водорода наблюдали многие ученые XVI–XVIII вв. В 1776 г. физик и химик

¹ ПАРАЦЕЛЬС Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493–1541) — немецкий врач и естествоиспытатель, один из основателей ятрохимии. Ввел в практику новые химические медикаменты (например, вяжущие средства), использовал минеральные источники для лечебных целей.

Кавендиш² исследовал его свойства, а несколькими годами позже химик Лавуазье³ показал, что водород входит в состав воды.

1.4.3. Применение

Водород широко применяют в химической промышленности, в первую очередь для синтеза аммиака, а также в производствах метанола, хлороводорода, гидридов металлов и многих других веществ, в пищевой промышленности он используется для получения маргарина. В металлургии водород позволяет извлекать металлы из их руд, применяется для создания защитной среды при обработке металлов и сплавов. При переработке нефти водород служит для гидроочистки, гидрирования и гидрокрекинга нефтяных фракций. Газообразный и жидкий водород применяют в качестве топлива. Это один из наиболее перспективных заменителей нефтепродуктов. Жидким водородом заполняют пузырьковые камеры⁴.

Дейтерий и тритий используют в качестве меток при изучении механизмов реакций, в кинетических и других исследованиях. Дейтерированные соединения применяют в таких методах исследования веществ, как ядерный магнитный резонанс и нейтронография. С помощью трития осуществляют термоядерные реакции. Используют также радиоактивные свойства трития — одного из наименее дорогих радиоизотопов.

Вода используется во многих технологических процессах главным образом как охлаждающая жидкость, транспортирующая среда для сыпучих материалов (например, золы). Кроме того, вода — важнейший растворитель и (или) реагент. Тяжелую воду D₂O применяют в качестве эффективного замедлителя нейтронов.

1.4.4. Биологическое значение

Водород входит в состав воды и всех органических веществ. Он участвует в процессах гидролиза и кислотно-основного взаимодействия, которые вносят определенный вклад в энергетические процессы,

² КАВЕНДИШ Генри (1731–1810) — английский естествоиспытатель, один из основателей пневматической химии (химии газов); впервые (1766) получил в чистом виде водород и углекислый газ и измерил их плотность; установил основной состав воздуха (как смесь азота и кислорода); получил оксиды азота.

³ ЛАВУАЗЬЕ Антуан-Лоран (1743–1794) — французский химик, один из основателей термохимии. В своей лаборатории провел многочисленные опыты, в которых он определял изменение масс веществ при их прокаливании и горении. Он также заложил основы органического анализа.

⁴ Пузырьковые камеры — это трековые детекторы заряженных элементарных частиц.

протекающие в живых организмах. Вода необходима для появления и развития практически всех форм жизни.

Для многих процессов жизнедеятельности большое значение имеют водородные связи. Благодаря этим связям происходит «распознавание» ферментами субстратов, копирование молекул ДНК, возникновение вкусовых ощущений, сокращение мышц и т. д.

Водород и вода нетоксичны, однако считают, что D_2O представляет опасность для млекопитающих. Тритий — один из наименее токсичных радиоизотопов, но при работе с ним должны быть приняты меры предосторожности против попадания этого изотопа внутрь организма. Водород пожаро- и взрывоопасен. Жидкий водород при попадании на открытые участки тела может вызвать сильное обморожение.

Вопросы

1.1. Водород образуется (в качестве побочного продукта) при электролизе растворов хлорида натрия на предприятиях, производящих хлор и гидроксид натрия. Какие процессы при этом происходят? Каково мольное отношение образующихся водорода, хлора и гидроксида натрия?

1.2. Электропроводность LaH_2 составляет около $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (~1% от проводимости металлического лантана). При дальнейшем поглощении водорода проводимость плавно снижается и для LaH_3 не превышает $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как это можно объяснить?

1.3. Минимальное расстояние между атомами металла в гидридах *s*-элементов часто меньше такового, чем в самом металле: например, наименьшее расстояние Ca—Ca в металлическом кальции составляет 0,393 нм, а в CaH_2 — 0,360 нм. Почему?

1.4. Закономерности изменения силы кислородсодержащих кислот были сформулированы Л. Полингом в виде следующих правил: 1) первая константа кислотности для кислот с общей формулой $HO_m(OH)_n$ зависит от *m*, но почти не зависит от *n* и X; при $m \geq 2$ $K_a \geq 10^3$, при $m = 1$ и $0 < K_a \approx 10^{-2}$ и 10^{-8} соответственно; 2) последовательные константы кислотности для многоосновных моноядерных кислот уменьшаются приблизительно на 5 порядков. Как это можно объяснить? Всегда ли соблюдаются эти правила?

1.5. Большинство галогенидов щелочных металлов и аммония имеют структуру типа NaCl (КЧ = 6) или CsCl (КЧ = 8), однако NH_4F обладает структурой вюрцита ZnS, где реализуется КЧ = 4. Объясните это явление, используя представление о водородной связи.

В авторском коллективе – опытные преподаватели Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА и химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Химия элементов – фундамент химического образования. Усвоение этих основ необходимо при изучении любой области химии и многих родственных дисциплин. Этот материал студенты изучают, как правило, на первом курсе.

Структура учебного пособия следует классическому подходу, в основе которого периодический закон и Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Материал сгруппирован по блокам элементов: s-элементы, p-элементы, d-элементы, f-элементы. В каждой главе рассматривается химия элементов, относящихся к одной группе Периодической системы. Каждая глава заканчивается заданиями, ответы на которые можно найти в представленном в учебнике материале или при использовании дополнительных источников информации.

Для студентов химических, химико-технологических и технических вузов.