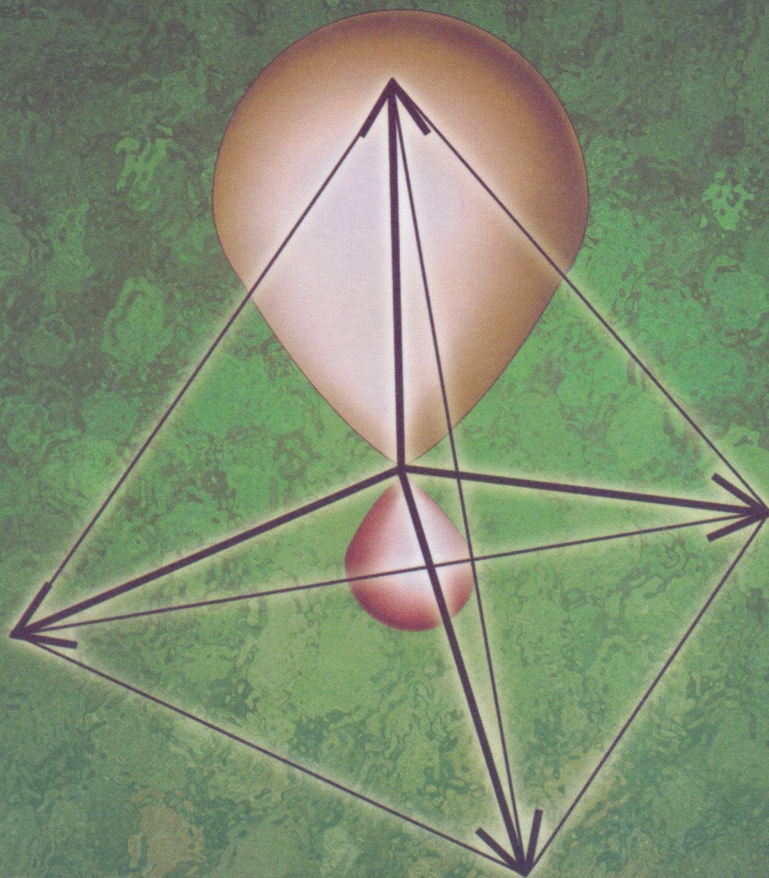


ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

С. Штраусс

РЕШЕБНИК
к учебнику
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
Д. Шрайвера и П. Эткинса



Издательство «МИР»

Перевод единиц

При 298,15 К $RT = 2,4790$ кДж/моль, $RT/F = 25,693$ мВ
 1 атм = 101,325 кПа = 760 торр (точно) или 760 мм рт. ст.

1 бар = 10^5 Па
 1 эВ = $1,60218 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96,485 кДж/моль = 8065,5 см⁻¹
 1 см⁻¹ = $1,986 \cdot 10^{-23}$ Дж = 11,96 Дж/моль = 0,1240 мэВ
 1 кал = 4,184 Дж (точно)
 1 Д (дебай) = $3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м
 1 Тл = 10^4 Гс
 1 Å (ангстрем) = 100 пм
 1 М = 1 моль/л

Физические постоянные

Физическая постоянная	Символ	Значение
Скорость света в вакууме	c	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Заряд электрона	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Фарадея	$F = eN_A$	$9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль
Постоянная Больцмана	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая постоянная	$R = kN_A$	8,31451 Дж/(К·моль)
Постоянная Планка	h	$6,62608 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
	$\hbar = h/2\pi$	$1,05457 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Авогадро	N_A	$6,02214 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66054 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя электрона	m_e	$9,10939 \cdot 10^{-31}$ кг
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0	$8,85419 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнетон Бора	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9,27402 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Радиус Бора	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5,29177 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c \epsilon_0^2$	$1,09737 \cdot 10^5$ см ⁻¹

Префиксы (в скобках приведено английское сокращение)

ф (f)	п (p)	н (n)	мк (μ)	м (m)	с (c)	д (d)	к (k)	М (M)	Г (G)
фемто	пико	нано	микро	милли	санти	деци	кило	мега	гига
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9

РЕШЕБНИК

к учебнику

«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Д. Шрайвера, П. Эткинса

Guide to Solution for Inorganic Chemistry

Third edition

to accompany *Inorganic Chemistry*
by Shriver and Atkins

S.H. Strayss
Colorado State University

OXFORD
UNIVERSITY PRESS



С. Штраусс

РЕШЕБНИК

к учебнику

«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Д. Шрайвера, П. Эткинса

Перевод с английского
канд. хим. наук *А. И. Жирова*

под редакцией
д-ра хим. наук, профессора *В. П. Зломанова*



Москва «Мир» 2009

УДК 546
ББК 24.1я73
Ш93

Штраусс С.

Ш93 Решebник к учебнику «Неорганическая химия» Д. Шрайвера, П. Эткинса. /Пер. с англ. А. И. Жирова. — М.: Мир, 2009. — 271 с., ил. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-03-003711-0

Учебное издание, написанное преподавателем из США, дополняет фундаментальный учебник Д. Шрайвера, П. Эткинса «Неорганическая химия» (в 2-х т. — М.: Мир, 2004). Книга включает подробные полные решения ко всем вопросам и упражнениям и содержит необходимые рисунки и схемы. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы для самостоятельной работы.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов.

УДК 546
ББК 24.1я73

Редакция литературы по химии

© Steven H. Strauss 1999.
Guide to Solutions for Inorganic Chemistry
Third Edition was originally published in
English in 1999. This translation is published
by arrangement with Oxford University Press
© перевод на русский язык, оформление,
«Мир», 2009

ISBN 978-5-03-003711-0 (русск.)
ISBN 0-19-850468-3 (англ.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга содержит все вопросы и упражнения из учебника Д. Шрайвера и П. Эткинса «Неорганическая химия» (третье издание). Она написана, чтобы помочь студентам в изучении интереснейшего предмета. После работы над каждой главой учебника и приведенными в ней упражнениями следует посмотреть короткие ответы, помещенные в конце учебника. Таким образом можно быстро проверить правильность своих ответов. Полные решения, представленные в данном издании, помогут продвинуться еще на несколько шагов вперед в изучении предмета. Они дадут возможность глубже понять вопросы и короткие ответы и, что особенно важно, продемонстрируют связь упражнений и решений с основными теоретическими концепциями, изложенными в учебнике. Решения включают практически все схемы, необходимые для выполнения упражнений. Включено также много других рисунков, которые делают изложение более наглядным. В конце каждой главы даны десять контрольных вопросов для самостоятельной работы.

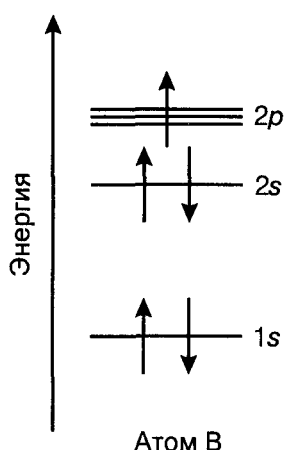
Изучение неорганической химии требует не только быстрого чтения текста и беглого взгляда на короткие ответы. Необходимо читать и перечитывать соответствующий материал. Чрезвычайно полезно конспектирование каждой главы учебника, а также переписывание своих записей с лекций в течение нескольких дней после каждой лекции. Такая подготовка повысит способность воспринимать новые положения и даст возможность освоить материал, который прежде был неясен. При подготовке к экзамену или контрольной работе желательно проработать упражнения повторно. Если ваши решения не столь полны, как приведенные в этой книге, следует снова обратиться к соответствующим разделам учебника. Помните, что лучший критерий понимания предмета — это способность объяснить его другому.

Стивен Х. Штраусс
Форт-Коллинз, Колорадо
Октябрь 1998 г.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я благодарен Д. Шрайверу и П. Эткинсу за глубокие замечания и большую помощь в процессе подготовки третьего издания «Руководства к решениям». Я благодарен также многим преподавателям, кто использовал в работе первое и второе издания и прислал мне свои предложения и комментарии, а также моим студентам, обратившим мое внимание на неточности и ошибки во втором издании. И, наконец, я очень признателен Брэди Клэпседлу за превосходное чтение корректуры. Я, вероятно, исправил не все ошибки, на которые обратил мое внимание Брэди, поэтому за все оставленные ошибки ответственен только я.

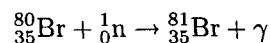
1 СТРОЕНИЕ АТОМА



Химики часто используют диаграммы энергетических уровней, подобные приведенной на рисунке. Встречаются они и в тексте учебника (например, рис. 1.7 и 1.19). По вертикальной оси откладывают значения энергии в порядке возрастания снизу вверх. Короткими горизонтальными линиями отмечают значения энергии орбиталей. Часто маленькими стрелками обозначают электроны на этих орбиталях. На этой диаграмме представлена электронная конфигурация основного состояния атома бора.

ВОПРОСЫ

В1.1 Следует использовать те же аргументы, что и в приведенном примере. Поглощение нейтрона приводит к увеличению массового числа, в данном случае с 80 до 81. Атомный номер остается тот же самый, поэтому рассматриваемый атом остается атомом брома и после поглощения нейтрона. Избыток энергии выделится в виде фотона γ -излучения (γ -кванта). Уравнение ядерной реакции:



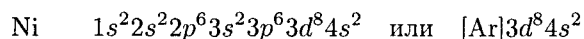
В1.2 Функции радиального распределения для $3p$ - и $3d$ -орбиталей не представлены на рисунках, поэтому следует опираться на аналогии. Из примера видно, что p -электрон имеет меньшую вероятность находиться вблизи ядра, чем s -электрон, поскольку электрон на p -орбитали характеризуется большим угловым моментом, чем электрон на s -орбитали. Нужно изучить разд. 1.5 «Атомные орбитали», из него видно, что аналогичным образом d -электрон имеет больший угловой момент, чем p -электрон. Другими словами: $l(d) > l(p) > l(s)$. Следовательно, электрон на p -орбитали имеет большую вероятность оказаться вблизи ядра, чем электрон на d -орбитали.

В1.3 Четыре рассматриваемых атома характеризуются следующими конфигурациями валентных электронов (валентными конфигурациями):

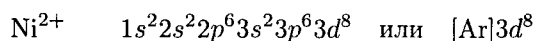


Когда один электрон добавляется на $2s$ -орбиталь при переходе от Li к Be, $Z_{\text{эфф}}$ увеличивается на 0,63, но когда электрон добавляется на свободную p -орбиталь при переходе от B к C, $Z_{\text{эфф}}$ возрастает на 0,72. Уже присутствующий в Li s -электрон отталкивает входящий электрон сильнее, чем p -электрон в B отталкивает входящий p -электрон, поскольку входящий p -электрон идет на новую p -орбиталь. Поэтому $Z_{\text{эфф}}$ увеличивается меньше при переходе от Li к Be, чем при переходе от B к C. Однако подобные аргументы надо использовать крайне осторожно, потому что эффекты электрон-электронного отталкивания очень тонкие. Например, в третьем периоде картина противоположна той, что наблюдается во втором периоде.

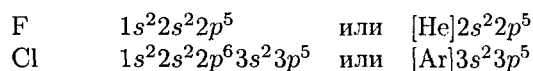
В1.4 Вывод аналогичен описанному в примере, для атома Ni с $Z = 28$ электронная конфигурация следующая:



Напомним еще раз, что $4s$ -электроны указаны последними, поскольку энергия $4s$ -орбитали выше, чем энергия $3d$ -орбиталей. Несмотря на такой порядок уровней энергии индивидуальных $3d$ - и $4s$ -орбиталей для элементов после Ca (см. рис. 1.20), межэлектронное отталкивание препятствует существованию для атома Ni электронной конфигурации $[\text{Ar}] 3d^{10}$. Для иона Ni^{2+} , содержащего на два электрона меньше, чем атом Ni, но с тем же значением Z , как и у атома Ni, межэлектронное отталкивание менее значимо: при образовании иона Ni^{2+} электроны удаляются с более высокой по энергии $4s$ -орбитали и электронная конфигурация имеет вид



В1.5 Ответ на подобный вопрос всегда удобнее начинать с описания электронной конфигурации рассматриваемых атомов или ионов. Если это сделано правильно, дальнейшее сравнение станет понятнее. В данном случае конфигурации следующие:



В процессе ионизации электрон удаляется с $2p$ -орбитали для F и $3p$ -орбитали для Cl. Главное квантовое число n меньше для электрона, удаляемого от атома F ($n = 2$ для $2p$ -электрона), таким образом, этот электрон связан прочнее с ядром F, чем $3p$ -электрон атома Cl связан со своим ядром.



F



Cl

Основная закономерность: в пределах группы более крупные атомы имеют *меньшую* энергию ионизации. Существует лишь несколько исключений из этого правила, они относятся к группам 13(IIIA) и 14(IVA).

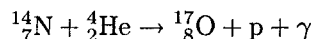
B1.6 Эти атомы имеют следующие электронные конфигурации:



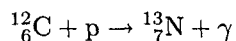
Дополнительный электрон может быть размещен на свободной $2p$ -орбитали атома C, этот процесс благоприятен ($E_a = 1,263$ эВ). Однако в атоме N все $2p$ -орбитали уже наполовину заполнены, дополнительный электрон испытывает сильное отталкивание, поэтому процесс присоединения электрона неблагоприятен ($E_a = -0,07$ эВ). Данная ситуация наблюдается вопреки тому, что $Z_{\text{эфф}}$ для $2p$ -электронов азота больше, чем $Z_{\text{эфф}}$ для $2p$ -электронов углерода (см. табл. 1.3). Этот факт говорит о том, что не только притяжение ядра определяет сродство к электрону (или, с другой стороны, энергию ионизации). Межэлектронное отталкивание также очень важно в этих процессах.

УПРАЖНЕНИЯ

- 1.1** а) На эти вопросы легко ответить, если сразу сосчитать число нейтронов и протонов. Вступающие в реакцию ядра $^{14}_7\text{N}$ и ^4_2He вместе содержат 9 протонов ($7 + 2$) и 9 нейтронов. Указано, что одним из продуктов является $^{17}_8\text{O}$, который содержит 8 протонов и 9 нейтронов. (Помните, что число протонов в атоме можно определить по атомному номеру элемента в периодической системе.) Следовательно, только один протон пока не учтен в правой части уравнения, которое имеет следующий вид:



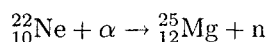
б) Атомный номер углерода 6. Если добавить один протон к ядру углерода, образующийся продукт должен быть ядром элемента с атомным номером $6 + 1 = 7$, что соответствует ядру азота. Помните, что массовое число также увеличивается при присоединении к ядру протона или нейтрона, если при этом не происходит расщепление ядра. Следовательно, продуктом реакции является ядро $^{13}_7\text{N}$, а уравнение имеет вид



в) В этом случае сказано, что продуктами являются ^3_1H и $^{12}_6\text{C}$. Следует проверить уравнение $^{14}_7\text{N} + ^1_0n \rightarrow ^3_1\text{H} + ^{12}_6\text{C}$. Исходные ядра совместно

содержат 7 протонов и 8 нейтронов. Образующиеся ядра содержат также 7 протонов (1 + 6) и 8 нейтронов (2 + 6). Таким образом, уравнение верно.

- 1.2 Можно использовать расчетную процедуру, описанную выше в ответе к упражнению 1.1. Неон имеет атомный номер 10 (10 протонов), а магний — 12 (12 протонов). Из разд. 1.1 «Ядерный синтез легких элементов» известно, что α -частица — это ядро гелия-4 ${}^4\text{He}$. Следовательно, исходные ядра вместе содержат 12 протонов (10 + 2) и 14 нейтронов (12 + 2). Один из продуктов — ядро ${}^{25}_{12}\text{Mg}$, которое содержит 12 протонов и 13 нейтронов. Остается еще один нейтрон, который должен выделяться как продукт реакции. Уравнение реакции имеет следующий вид:



- 1.3 Посмотрите рис. 1.4 и форзац учебника. Следует выучить названия элементов, которые вы не знаете, и их положение в таблице. Начните со щелочных и щелочноземельных металлов. Затем изучите элементы p -блока. Желательно время от времени самостоятельно проверять себя, особенно после изучения каждой главы.
- 1.4 Энергия основного состояния водородоподобного иона типа He^+ или Be^{3+} определяется орбитальной энергией его единственного электрона, которая задана уравнениями 1.3 и 1.4:

$$E = -Z^2 m_e e^4 / 32\pi^2 (\epsilon_0)^2 (h/2\pi)^2 n^2$$

($n = 1$ для основного состояния)

В отношении $E(\text{He}^+)/E(\text{Be}^{3+})$ постоянные величины можно сократить, тогда

$$E(\text{He}^+)/E(\text{Be}^{3+}) = Z(\text{He}^+)^2 / Z(\text{Be}^{3+})^2 = 2^2 / 4^2 = 0,25$$

- 1.5 Выражение для энергии, которое дано в уравнениях 1.3 и 1.4 (см. выше), может быть использовано для атома водорода так же, как для водородоподобных ионов. Отношение $E(\text{H}, n = 1)/E(\text{H}, n = 6)$ можно определить следующим образом:

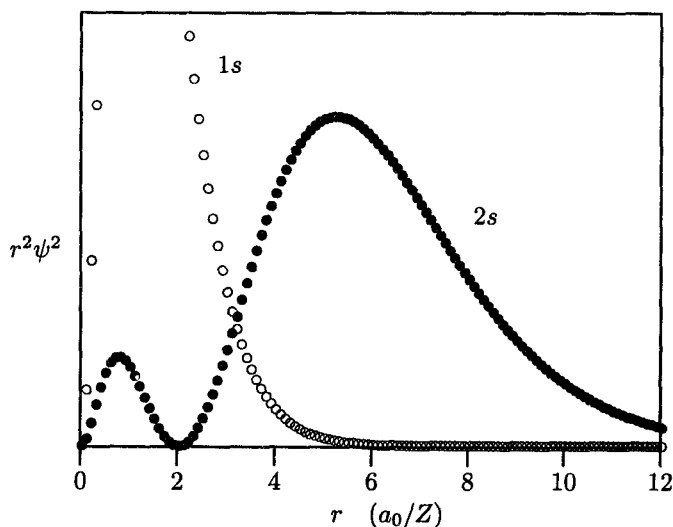
$$E(\text{H}, n = 1)/E(\text{H}, n = 6) = (1/1^2)/(1/6^2) = 36$$

Следовательно, $E(\text{H}, n = 6) = E(\text{H}, n = 1)/36 = -0,378 \text{ эВ}$, а разность равна:

$$E(\text{H}, n = 1) - E(\text{H}, n = 6) = -13,2 \text{ эВ}$$

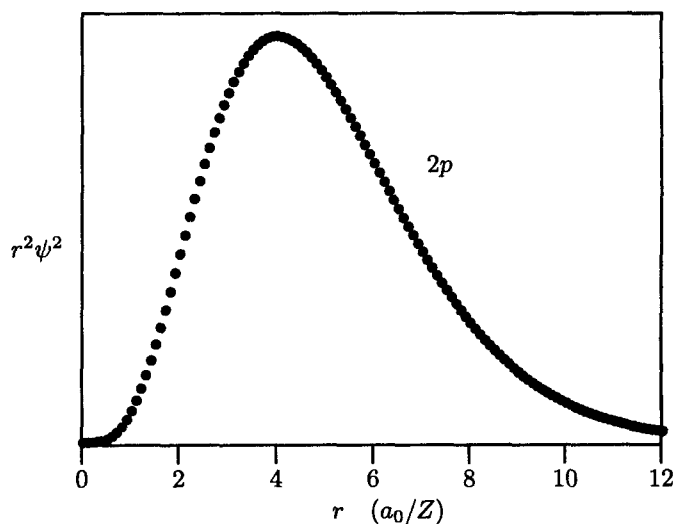
- 1.6 Главное квантовое число n обозначает одну из оболочек атома. Для атома водорода или водородоподобных ионов n определяет энергию всех орбиталей, относящихся к данной оболочке (на оболочке n^2 орбиталей, что соответствует n^2 -кратному вырождению). Для данного значения n квантовое число углового момента l может принимать все целые значения от 0 до $n - 1$.

- 1.7 Для первой оболочки ($n = 1$) существует только одна $1s$ -орбиталь. Второму уровню ($n = 2$) соответствуют четыре орбитали: $2s$ -орбиталь и три $2p$ -орбитали. Третий уровень ($n = 3$) включает 9 орбиталей: $3s$ -орбиталь, три $3p$ -орбитали и пять $3d$ -орбиталей. Прогрессия числа орбиталей 1, 4, 9 соответствует зависимости n^2 (например, $n^2 = 1$ для $n = 1$, $n^2 = 4$ для $n = 2$ и т. д.). В качестве дальнейшего подтверждения рассмотрим четвертую оболочку ($n = 4$), которая должна содержать $4^2 = 16$ орбиталей. Так ли это? Да, четвертая оболочка содержит $4s$ -орбиталь, три $4p$ -орбитали, пять $4d$ -орбиталей и семь $4f$ -орбиталей ($1 + 3 + 5 + 7 = 16$).
- 1.8 Графики зависимостей ψ от r , показанные на рис. 1.9 и 1.10, — это радиальные части полных волновых функций для указанных орбиталей. Отметим, что функция $\psi(2s)$ принимает как положительные (при малых r), так и отрицательные (при больших r) значения, следовательно, при некотором значении r волновая функция $\psi(2s) = 0$ (т. е. волновая функция имеет узел при этом значении r ; для атома водорода или водородоподобного иона $\psi(2s) = 0$ при $r = 2a_0/Z$). Отметим также, что функция $\psi(2p)$ имеет положительные значения при любых r . Хотя $2p$ -орбиталь имеет узлы, этот факт не определяется радиальной волновой функцией (радиальной частью полной волновой функции). Зависимость $4\pi r^2 \psi^2$ от r для $1s$ -орбитали на рис. 1.11 — это функция радиального распределения. Для сравнения ниже показаны зависимости $r^2 \psi^2$ от r для $1s$ - и $2s$ -орбиталей:



Функция радиального распределения для $1s$ -орбитали имеет единственный максимум, а соответствующая функция для $2s$ -орбитали — два максимума и минимум (при $r = 2a_0/Z$ для водородоподобных $2s$ -орбиталей). Наличие у $\psi(2s)$ узла при $r = 2a_0/Z$ требует присутствия двух максимумов и минимума у ее функции радиального распре-

деления. В свою очередь, отсутствие радиального узла у $\psi(2p)$ требует, чтобы ее функция радиального распределения имела единственный максимум, как это показано на рис. 1.12 и на рисунке внизу:



Угловые волновые функции — это картинки, которыми химики изображают орбитали s , p , d , f и т.д. (см. рис. 1.13–1.16). Узловая плоскость $2p$ -орбитали определяется математическим выражением ее угловой волновой функции, а не радиальной.

- 1.9** Первые энергии ионизации атомов кальция и цинка равны 6,11 и 9,39 эВ соответственно (см. приложение 1). Оба атома имеют электронную конфигурацию с одинаковым окончанием $4s^2$: $\text{Ca} - [\text{Ar}]4s^2$, $\text{Zn} - [\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. В ядре атома цинка находится 30 протонов, а в ядре атома кальция — 20, таким образом, цинк имеет больший заряд ядра, чем кальций. Однако следует вспомнить, что энергию ионизации атома определяет *эффективный* заряд ядра $Z_{\text{эфф}}$. Поскольку $I(\text{Zn}) > I(\text{Ca})$, вероятно, $Z_{\text{эфф}}(\text{Zn}) > Z_{\text{эфф}}(\text{Ca})$. Как можно показать, что это на самом деле так? Реальный заряд ядра легко определить по порядковому номеру атома в периодической таблице. Эффективный заряд ядра нельзя получить так просто, для его оценки требуются определенные рассуждения. Следует прочитать разд. 1.6 «Проникновение и экранирование» и изучить данные для элементов второго периода p -блока в табл. 1.3. Из них видно, что не только Z , но и $Z_{\text{эфф}}$ возрастает от бора к неону. Каждый последующий элемент имеет один дополнительный протон в ядре и один дополнительный электрон для сохранения нейтральности. Однако дополнительный электрон никогда полностью не экранирует другие электроны в атоме, поэтому $Z_{\text{эфф}}$ возрастает в ряду $\text{B} - \text{Ne}$. Подобным образом $Z_{\text{эфф}}$ увеличивается в ряду d -элементов от Sc до Zn , вот почему $Z_{\text{эфф}}(\text{Zn}) > Z_{\text{эфф}}(\text{Ca})$.

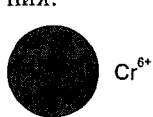
- 1.10** Первые энергии ионизации атомов стронция, бария и радия составляют 5,69, 5,21 и 5,28 эВ соответственно (см. табл. 1.6). Обычно радиусы атомов увеличиваются, а энергия ионизации уменьшается при движении вниз по группе в периодической таблице. Однако в этом случае $I(\text{Ba}) < I(\text{Ra})$. Следует еще раз изучить периодическую систему, особенно щелочноземельные элементы. Обратите внимание, что барий отстоит от стронция на восемнадцать элементов, а радий от бария — на тридцать два элемента. Эта разница соответствует четырнадцати $4f$ -элементам между барием и лутецием. Как объяснялось выше (в ответе к упражнению 1.9), из-за неполного экранирования $Z_{\text{эфф}}$ увеличивается для каждого последующего элемента. Следовательно, хотя можно ожидать, что атомный радиус Ra больше, чем радиус Ba, первая энергия ионизации выше у Ra, потому что он обладает очень большим $Z_{\text{эфф}}$.
- 1.11** Вторые энергии ионизации элементов от кальция до марганца увеличиваются слева направо в периодической таблице, исключение составляют $I_2(\text{Cr}) > I_2(\text{Mn})$. Электронные конфигурации указанных элементов следующие:

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$[\text{Ar}]4s^2$	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	$[\text{Ar}]3d^34s^2$	$[\text{Ar}]3d^54s^1$	$[\text{Ar}]3d^54s^2$

И первая, и вторая ионизация удаляют электроны, находящиеся на $4s$ -орбитали, исключением является хром. Как правило, $4s$ -электроны незначительно экранированы $3d$ -электронами, так что $Z_{\text{эфф}}(4s)$ увеличивается слева направо и I_2 тоже увеличивается слева направо. Первая ионизация приводит к удалению единственного $4s$ -электрона атома хрома, при дальнейшей ионизации должен удаляться $3d$ -электрон. Более высокое значение I_2 для хрома по сравнению с марганцем объясняется особой устойчивостью конфигурации с наполовину заполненным подуровнем.

- 1.12** а) Четвертый элемент после гелия. Гелий завершает 1-й период, следовательно, углерод имеет электронную конфигурацию $[\text{He}]2s^22p^2$.
 б) Седьмой элемент после гелия, следовательно, $[\text{He}]2s^22p^5$.
 в) Второй элемент после аргона, который завершает 3-й период без заполнения $3d$ -подуровня, следовательно, $[\text{Ar}]4s^2$.
 г) Тринадцатый элемент после аргона, но электронов только на 10 больше. Поскольку является катионом, несомненно, что $E(3d) < E(4s)$, следовательно, $[\text{Ar}]3d^{10}$.
 д) Двадцать девятый элемент после ксенона, который завершает 5-й период со свободными $5d$ - и $4f$ -подуровнями, следовательно, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.
 е) Двадцать восьмой элемент после ксенона, но только на 26 электронов больше; ксенон завершает 5-й период с незаполненными $5d$ - и $4f$ -подуровнями, следовательно, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$.

- 1.13 а) Третий элемент после аргона, следовательно, $[\text{Ar}]3d^14s^2$.
 б) Пятый элемент после аргона, но только на два электрона больше. Поскольку частица является катионом, несомненно, что $E(3d) < E(4s)$, следовательно, $[\text{Ar}]3d^2$.
 в) Седьмой элемент после аргона, но ион имеет только на пять электронов больше, чем аргон, следовательно, $[\text{Ar}]3d^5$.
 г) Шестой элемент после аргона, но ион имеет только на четыре электрона больше, следовательно, $[\text{Ar}]3d^4$.
 д) Девятый элемент после аргона, но ион имеет только на шесть электронов больше аргона, следовательно, $[\text{Ar}]3d^6$.
 е) Шестой элемент после аргона, но ион при заряде 6+ имеет *ту же самую* электронную конфигурацию, что и аргон, которую записывают как $[\text{Ar}]$. Иногда химики-неорганики записывают электронную конфигурацию для этого случая как $[\text{Ar}]3d^0$, подчеркивая тем самым отсутствие d -электронов у иона этого d -металла в высшей степени окисления.



Относительный размер ионов Cr^{6+} $[\text{Ar}]3d^0$ и Cr^{2+} $[\text{Ar}]3d^4$.

ж) Одиннадцатый элемент после аргона, но его основная электронная конфигурация не соответствует $[\text{Ar}]3d^94s^2$. Особая устойчивость полностью занятого подуровня определяет основное состояние меди $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$.

з) Десятый элемент после ксенона, но ион имеет только на семь электронов больше; ксенон завершает 5-й период со свободными $5d$ - и $4f$ -подуровнями, следовательно, $[\text{Xe}]4f^7$.

- 1.14 а) Двадцатый элемент после ксенона, четырнадцать из предшествующих ему элементов относятся к $4f$ -элементам. Если предполагать, что электронная конфигурация вольфрама подобна конфигурации хрома, можно записать $[\text{Xe}]4f^{14}5d^56s^1$. В действительности основной конфигурацией является $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$. Электронные конфигурации атомов тяжелых элементов d - и f -блоков демонстрируют некоторые исключения из закономерностей, наблюдаемых для легких d -элементов.
 б) Девятый элемент после криптона, но ион имеет только на шесть электронов больше, чем криптон, следовательно, $[\text{Kr}]4d^6$.
 в) Девятый элемент после ксенона, но ион имеет только на шесть электронов больше, чем ксенон, завершающий 5-й период с незаполненными $5d$ - и $4f$ -подуровнями, следовательно, $[\text{Xe}]4f^6$.
 г) У этого иона на один электрон больше, чем у Eu^{3+} . Поэтому электронная конфигурация основного состояния для Eu^{2+} $[\text{Xe}]4f^7$.
 д) Пятый элемент после аргона, но ион с зарядом 5+ имеет ту же самую электронную конфигурацию, что и аргон, т.е. $[\text{Ar}]$, или $[\text{Ar}]3d^0$.
 е) Двадцатый элемент после ксенона, ион с зарядом 4+ имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]7f^{14}5d^2$.

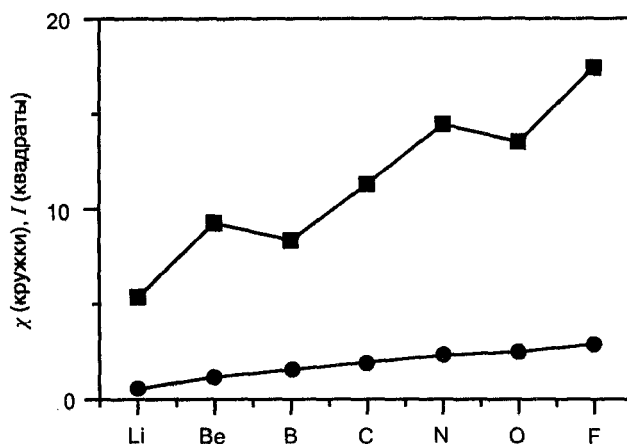
1.15 Следующие величины взяты из табл. 1.6, 1.7 и 1.8:

Элемент	Электронная конфигурация	I_1 , эВ	E_a , эВ	χ
Na	[Ne]3s ¹	5,14	0,548	0,93
Mg	[Ne]3s ²	7,64	-0,4	1,31
Al	[Ne]3s ² 3p ¹	5,98	0,441	1,61
Si	[Ne]3s ² 3p ²	8,15	1,385	1,90
P	[Ne]3s ² 3p ³	11,0	0,747	2,19
S	[Ne]3s ² 3p ⁴	10,36	2,077	2,58
Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	13,10	3,617	3,16
Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	15,76	-1,0	

В основном, I_1 , E_a и χ увеличиваются слева направо в третьем периоде (или сверху вниз в приведенной выше таблице). Все три величины показывают, насколько прочно атом удерживает свой электрон или дополнительные электроны. Причина увеличения этих параметров вдоль периода кроется в постепенном росте $Z_{\text{эфф}}$, который, в свою очередь, обусловлен неполным экранированием электронов с данным значением n электронами с тем же значением n . Однако наблюдаются и исключения: $I_1(\text{Mg}) > I_1(\text{Al})$ и $E_a(\text{Na}) > E_a(\text{Al})$, что объясняется большей стабильностью 3s-электронов по сравнению с 3p-электронами; $E_a(\text{Mg})$ и $E_a(\text{Ar}) < 0$, поскольку заполненные подуровни обуславливают особую устойчивость атомов и ионов (в этих двух случаях дополнительный электрон должен занять подуровень (для Mg) или уровень (для Ar) с более высокой энергией; $I_1(\text{P}) > I_1(\text{S})$ и $E_a(\text{Si}) > E_a(\text{P})$: потеря электрона у серы или появление дополнительного электрона у кремния приводят к образованию иона с наполовину заполненным p -подуровнем, что, как и в случае полностью занятого подуровня, обуславливает особую стабильность атома или иона.

1.16 Если посмотреть на элементы, которые располагаются перед этими двумя в табл. 1.4, видно, что это общая закономерность. Можно ожидать, что элементы шестого периода должны иметь больший металлический радиус, чем элементы пятого периода, находящиеся непосредственно над ними. Но только цезий и барий следуют этой закономерности: Cs больше, чем Rb, а Ba больше, чем Sr. Лютеций (Lu) существенно меньше, чем иттрий (Y), а Hf имеет практически такой же размер, что и Zr. После ниобия и тантала наблюдается "нормальное" увеличение радиусов. Стронций и иттрий — соседние элементы в периодической системе, а между барием и лютецием располагаются четырнадцать элементов-лантанидов. Уменьшение радиусов элементов, начиная с Lu, обусловлено неполным экранированием 4f-электронами. Более подробное обсуждение этой проблемы см. в разд. 1.8, а «Атомные и ионные радиусы».

- 1.17** Электроотрицательности и энергии ионизации элементов второго периода представлены на рисунке внизу. Основная закономерность одинакова для обоих графиков: и χ , и I_1 увеличиваются слева направо вдоль периода, потому что эффективный заряд ядра для орбиталей с $n = 2$ растет вдоль второго периода. Два отклонения в верхнем графике связаны с различными явлениями. В атоме бора наиболее удаленный электрон занимает $2p$ -орбиталь, которая имеет более высокую энергию, чем $2s$ -орбиталь атома бериллия. Более высокая энергия $2p$ -электрона компенсирует больший заряд ядра атома бора. В атоме кислорода два электрона спарены на $2p$ -орбиталях, и их взаимное отталкивание компенсирует больший заряд ядра атома O по сравнению с атомом N (см. пример 1.5). Хотя это упражнение не требует использования величин сродства к электрону (табл. 1.7), полезно помнить о взаимосвязях между различными атомными свойствами. Отметим, что сродство к электрону у бериллия и азота отрицательно, объяснение этих отклонений подобно приведенным выше объяснениям для отклонения величин $I_1(\text{B})$ и $I_1(\text{O})$.



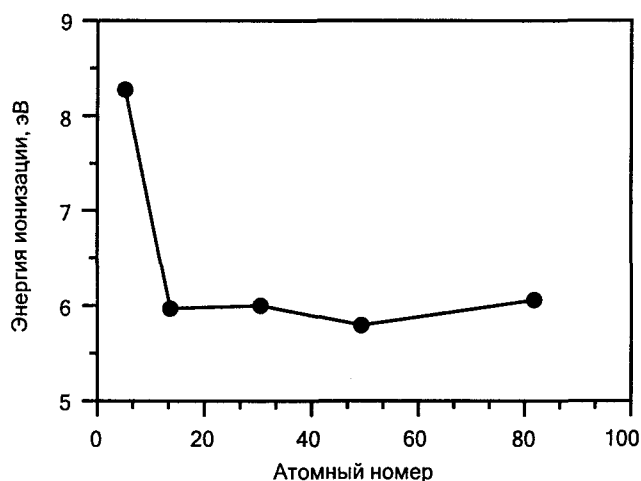
- 1.18** Вспомните из разд. 1.8, в «Сродство к электрону», что граничные орбитали — это высшая занятая и низшая свободная орбитали химических частиц (атомов, молекул или ионов). Поскольку электронная конфигурация основного состояния атома бериллия $1s^2 2s^2$, граничными орбиталями являются $2s$ -орбиталь (высшая занятая) и $2p$ -орбиталь (низшая свободная). Может быть и больше двух граничных орбиталей, если соответствующие им уровни энергии вырождены.
- 1.19** В большинстве случаев при движении по периоду слева направо энергия ионизации I увеличивается, атомные радиусы уменьшаются, электроотрицательность увеличивается. Все три закономерности являются результатом роста эффективного заряда ядра $Z_{\text{эфф}}$ слева направо вдоль периода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Заполните пробелы в каждой из следующих ядерных реакций, которые были использованы для синтеза некоторых наиболее тяжелых элементов:
- а) ${}_{99}^{253}\text{Es} + \text{_____} \rightarrow {}_{101}^{256}\text{Md} + {}_0^1\text{n}$
- б) ${}_{96}^{246}\text{Cm} + {}_6^{12}\text{C} \rightarrow \text{_____} + 5 {}_0^1\text{n}$
- в) ${}_{95}^{243}\text{Am} + \text{_____} \rightarrow {}_{103}^{256}\text{Lr} + 5 {}_0^1\text{n}$
- 2 Без использования периодической таблицы заполните соседние с фосфором клетки во фрагменте, представленном ниже. Потренируйтесь аналогичным образом с другими “центральными” элементами, например Cl и Ag.

	P	

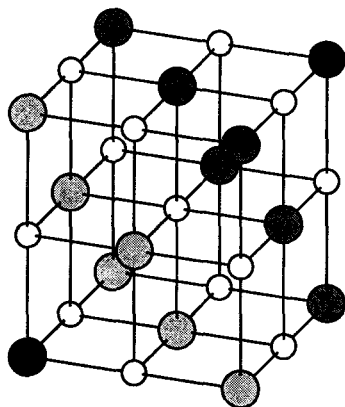
- 3 Рассчитайте и сравните разности в энергиях (в эВ) между уровнями водородного атома с $n = 1$ и $n = 2$ и уровнями с $n = 11$ и $n = 12$. Что произойдет, если n станет очень большим?
- 4 Какова окраска излучения с энергией вдвое больше, чем энергия излучения с длиной волны 800 нм в ближней инфракрасной области?
- 5 Сколько угловых узлов имеет f -орбиталь? Сколько радиальных узлов имеет $4f$ -орбиталь?
- 6 Обратитесь к приложению 1 «Электронные свойства атомов». Рисунок внизу показывает зависимость первой энергии ионизации (ось y) от атомного номера (ось x) для элементов группы III/13 В—Тl. Объясните немонокотное изменение энергий ионизации, начиная с алюминия. Постройте подобную зависимость для щелочных металлов. Объясните отсутствие исключений в данном случае.



- 7 Снова обратитесь к приложению 1. Исключая щелочные металлы, какой металл имеет самую высокую вторую энергию ионизации? Как вы думаете, какое отношение имеет этот факт к наиболее типичной для данного элемента степени окисления?
- 8 Еще раз обратитесь к приложению 1. Выпишите основные состояния всех атомов между водородом и криптоном, которые имеют строго два неспаренных электрона. Перечислите все диамагнитные атомы.
- 9 В табл. 1.7 «Сродство к электрону элементов главных групп» перечислены две группы элементов, которые имеют отрицательные значения сродства к электрону. Как вы полагаете, элементы каких еще групп периодической системы ведут себя подобным образом? Объясните свою точку зрения.
- 10 Напишите электронные конфигурации основного состояния для а) In^+ и In^{3+} ; б) Fe^{2+} и Fe^{3+} ; в) Au^+ и Au^{3+} . Для каждого случая укажите, какой ион имеет более высокий эффективный заряд ядра. Ответ поясните.

2

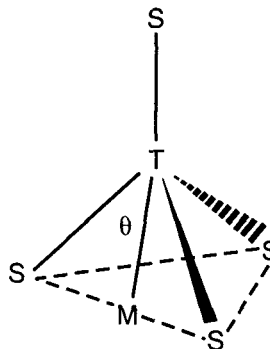
СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



Структура каменной соли NaCl является примером ионного соединения, образованного плотнейшей упаковкой анионов. На рисунке слева маленькие белые кружочки представляют ионы Na^+ , большие кружочки — ионы Cl^- , которые образуют кубическую плотнейшую упаковку (ABCABC...). Направление, перпендикулярное плоскости, образуемой плотноупакованными хлорид-ионами, является объемной диагональю кубической элементарной ячейки; выделенные черным цветом ионы Cl^- принадлежат слою А, более светлые находятся в слое В, а самые светлые — в слое С. Катионы Na^+ занимают все октаэдрические пустоты в упаковке, образованной анионами Cl^- .

ВОПРОСЫ

В2.1 Отметим, что линия $\text{S—T} = r + r_n$ (по определению). Следовательно, нужно выразить S—T через r . Отметим также, что S—T является гипотенузой в прямоугольном треугольнике STM со сторонами $\text{S} \cdots \text{M}$ и M—T . Точка M находится на середине отрезка $\text{S} \cdots \text{S}$, и, следовательно, $\text{S} \cdots \text{S} = 2r$, $\text{S} \cdots \text{M} = r$. Угол θ составляет $54,74^\circ$ — половина тетраэдрического угла S—T—S ($109,48^\circ$). Следовательно, $\sin 54,74^\circ = r / (r + r_n)$ и $r_n = 0,225r$, что соответствует $r_n = ((3/2)^{1/2} - 1)r$.



- В2.2** Ячейка CsCl представлена на рис. 2.11. Только ион, целиком находящийся в пределах данной ячейки, учитывается как 1 ион в этой ячейке, это относится только к иону Cs^+ в центре ячейки. Остальные ионы, находящиеся в вершинах элементарной ячейки, являются общими для восьми различных ячеек, и каждый из них принадлежит на $1/8$ каждой из восьми ячеек. Таких ионов Cl^- всего восемь. Следовательно, общее число ионов составляет $1 \cdot (1) + 8 \cdot (1/8) = 2$, включая один катион и один анион, что соответствует формуле CsCl.
- В2.3** Структура рутила показана на рис. 2.16. Ион Ti^{4+} находится в центре структуры, он окружен шестью ионами O^{2-} , что в целом дает октаэдрическую структурную единицу TiO_6 . Следовательно, координационное число Ti в рутиле равно 6.
- В2.4** Для того чтобы найти положение RbCl на структурной карте, необходимо определить разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ для Rb и Cl и среднее значение главного квантового числа для этих двух элементов. Значения электроотрицательностей по Полингу можно найти в табл. 1.8, они составляют 0,82 для Rb и 3,16 для Cl. Следовательно, $\Delta\chi = 2,34$, это координата x для RbCl на структурной карте. Среднее значение главных квантовых чисел Rb и Cl равно 4, так как рубидий — элемент пятого периода, а хлор — элемент третьего периода. Следовательно, 4 — это координата y для RbCl. Экстраполяция линии на рис. 2.22 показывает, что точка с координатами (2,34; 4) располагается в области КЧ 6. Действительно, при таком большом значении $\Delta\chi$, как 2,34, почти все соли с составом 1 : 1 попадают в область КЧ 6. Следовательно, можно уверенно предсказать, что координационные числа Rb^+ и Cl^- равны 6.
- В2.5** Как и в примере, следует рассчитать полное изменение энтальпии для цикла Борна-Габера и приравнять его к ΔH_L . В этом случае важно учесть, что требуется два иона Br^- , так что изменения энтальпии при испарении $\text{Br}_2(\text{ж.})$ и разрыве связи $\text{Br}-\text{Br}$ в $\text{Br}_2(\text{г.})$ используются без деления на 2 (в отличие от случая KCl). Кроме того, первая и вторая энергии ионизации для $\text{Mg}(\text{г.})$ должны складываться вместе для процесса $\text{Mg}(\text{г.}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{г.}) + 2e^-$. Цикл Борна-Габера для MgBr_2 показан ниже, все изменения энтальпии даны в кДж/моль (масштаб не соблюдается). Энтальпия решетки равна 2421 кДж/моль. Отметим, что MgBr_2 — стабильное соединение, несмотря на очень большую энтальпию ионизации магния. Этот факт объясняется очень большой энтальпией решетки, которая полностью компенсирует положительный вклад энтальпии ионизации Mg. Отметим, что по общепринятому соглашению энтальпия решетки является положительным изменением энтальпии.
- В2.6** Используя уравнение Капустинского, нужно учесть, что число ионов на формульную единицу $n = 2$, заряд иона кальция равен +2, а сульфат-иона — -2, $d = 3,30 \text{ \AA}$ (при КЧ 6 ионный радиус Ca^{2+} равен 1,00 $\text{\AA}$ (см. табл. 1.5), а термохимический радиус SO_4^{2-} составляет 2,30 $\text{\AA}$ (см.

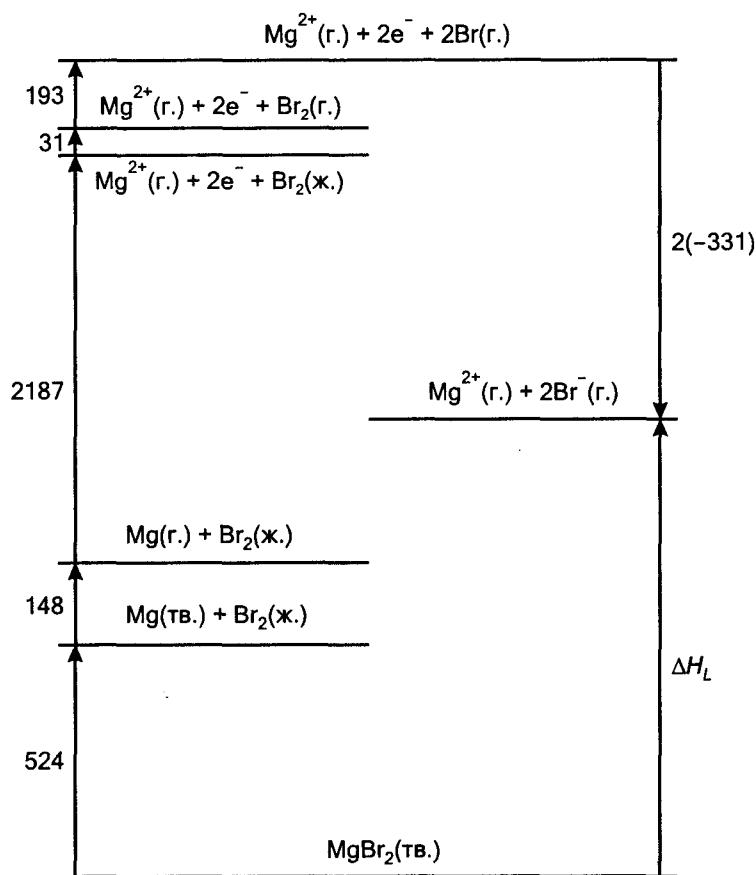
Цикл Борна–Габера для MgBr_2 (к вопросу В2.5)

табл. 2.7)). Следовательно:

$$\Delta H_L = (8/3,30 \text{ \AA}) \cdot (1 - (0,345)/(3,30 \text{ \AA})) \times \\ \times (1,21 \text{ МДж/моль}) = 2,63 \text{ МДж/моль}$$

Несмотря на то что это очень большая величина, она значительно меньше, чем ΔH_L для MgO (другого ионного соединения состава $+2/-2$), которая равна 3,85 МДж/моль. Причина в том, что оба иона (и катион, и анион) в MgO меньше по размеру, чем в CaSO_4 .

В2.7 Изменение энтальпии для реакции



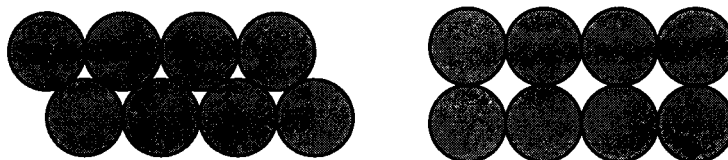
включает несколько слагаемых: энтальпию решетки MSO_4 , энтальпию решетки MO , изменение энтальпии при удалении O^{2-} из SO_4^{2-} . Последняя величина постоянна при изменении M^{2+} от Mg^{2+} до Ba^{2+} , но

энтальпии решеток меняются значительно. Энтальпии решеток MgSO_4 и MgO больше, чем соответствующие величины для BaSO_4 и BaO , потому что Mg^{2+} меньше, чем Ba^{2+} . Однако *разница* между энтальпиями решеток MgSO_4 и BaSO_4 меньше, чем разница между энтальпиями решеток MgO и BaO (чем больше по размеру анион, тем меньше влияние изменений в размере катиона на ΔH_L). Таким образом, переход от MgSO_4 к MgO термодинамически более выгоден, чем переход от BaSO_4 к BaO , потому что *изменение* ΔH_L в первом случае больше, чем во втором. Следовательно, сульфат магния разлагается при самой низкой температуре, а сульфат бария — при самой высокой.

- В2.8** Следует изучить разд. 2.12, в «Растворимость» и вспомнить общее правило, что соединение, содержащее ионы с сильно различающимися радиусами, более растворимо в воде, чем соединение, в состав которого входят ионы с близкими радиусами. Для КЧ 6 радиусы Na^+ и K^+ составляют 1,02 и 1,38 Å соответственно (см. табл. 1.5), в то время как термохимический радиус перхлорат-иона равен 2,36 Å (см. табл. 2.7). Следовательно, поскольку радиусы ионов Na^+ и ClO_4^- различаются сильнее, чем радиусы ионов K^+ и ClO_4^- , соль NaClO_4 должна быть более растворима в воде, чем KClO_4 .

УПРАЖНЕНИЯ

- 2.1** а) Любая последовательность плотноупакованных слоев приводит к плотнейшей упаковке, если соседние слои не занимают одинаковые позиции (т. е. не повторяют друг друга). Случай, когда два слоя повторяют друг друга, показан на рисунке справа, а на рисунке слева изображена структура с плотнейшей упаковкой, где атомы одного слоя попадают в промежутки между атомами соседнего слоя. Отметим, что свободное пространство между атомами в левой структуре намного меньше, чем в правой. Эффективность заполнения пространства в плотнейшей упаковке приводит к тому, что для данного вида атомов структура с плотнейшей упаковкой обладает наибольшей плотностью по сравнению с другими возможными структурами. В случае структуры ABCABC... соседние слои не повторяют друг друга, поэтому данная последовательность слоев является плотнейшей упаковкой.



- б) И в этом случае соседние слои не повторяют друг друга, таким образом, эта последовательность соответствует плотнейшей упаковке.

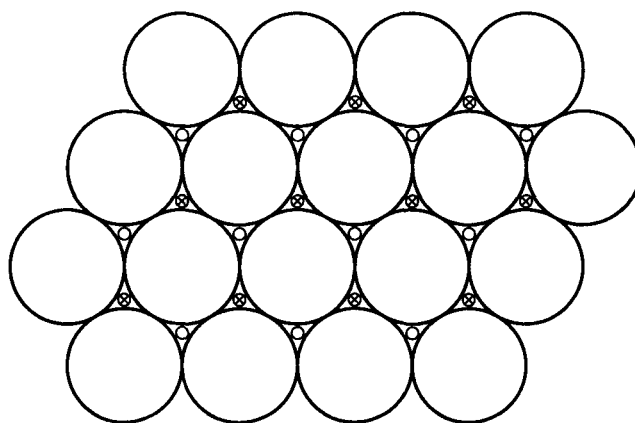
в) В этой последовательности слоев рядом оказываются два слоя В и два слоя А; таким образом, эта последовательность не является плотнейшей упаковкой.

г) Соседние слои не повторяют друг друга, таким образом, данная последовательность слоев является плотнейшей упаковкой.

д) Соседние слои не повторяют друг друга, последовательность в целом является плотнейшей упаковкой.

е) Упаковка слоев в этом случае приводит к двум соседним слоям С; таким образом, последовательность слоев в целом не является плотнейшей упаковкой.

- 2.2 На приведенной ниже схеме кругами показаны атомы в позициях А, символами $\otimes$ — в позициях В, а символами $\circ$ — в позициях С.



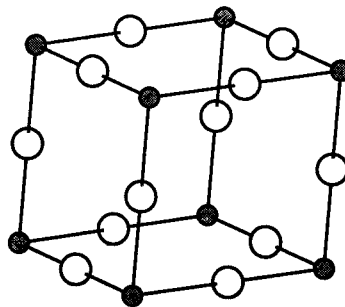
- 2.3 а) Полиморфизмом называют наличие различных кристаллических форм вещества, которые устойчивы при определенных температуре и давлении. С другой стороны, политипия — это наличие для твердого вещества структур, которые отличаются друг от друга только в одном (третьем) измерении. Следовательно, два поли типа должны иметь одинаковую структуру в двух измерениях.

б) Примеры полиморфизма дают 1) графит и алмаз; 2) α -Fe и γ -Fe; 3) вюртцит и сфалерит; 4) белое и серое олово и т. д. Наиболее простым примером политипии служат два типа плотнейшей упаковки — гексагональная (ГПУ) и кубическая (КПУ).

- 2.4 Структуру твердого тела часто описывают как плотнейшую упаковку атомов или ионов одного типа, в пустотах которой размещаются атомы или ионы другого типа. Поскольку атомы вольфрама значительно больше, чем атомы углерода, в этом случае лучше представить WC как плотнейшую упаковку атомов W с атомами С в пустотах. Поскольку соединение относится к структурному типу каменной соли, его структура описывается как *кубическая* плотнейшая упаковка атомов W с атомами С во всех *октаэдрических* пустотах.

- 2.5 а) Полиморфная модификация RbCl со структурой каменной соли представляет собой кубическую плотнейшую упаковку ионов Cl^- , в которой ионы Rb^+ занимают все октаэдрические пустоты. Октаэдр имеет шесть вершин, таким образом, КЧ ионов Rb^+ равно 6. Поскольку по составу RbCl отвечает соотношению ионов 1 : 1, КЧ ионов Cl^- также должно быть равно 6. Полиморфная модификация RbCl со структурой CsCl представляет собой кубическую кладку из ионов Cl^- с ионами Rb^+ в центрах элементарных ячеек. Куб имеет восемь вершин, поэтому ион Rb^+ имеет КЧ 8, следовательно, для иона Cl^- также КЧ 8.
- б) Если большее число анионов располагаются вокруг данного катиона, то пустота, которую занимает катион, должна быть более крупной. Это видно при сравнении размеров тетраэдрических ($0,225r$) и октаэдрических ($0,414r$) пустот (r — радиус аниона). Следовательно, кубические пустоты в структуре хлорида цезия крупнее, чем октаэдрические пустоты в структуре каменной соли. Более крупные пустоты соответствуют большим расстояниям между катионом и анионом и, следовательно, большему кажущемуся радиусу катиона. Таким образом, кажущийся радиус рубидия больше, когда RbCl имеет структуру хлорида цезия, и меньше, когда RbCl имеет структуру каменной соли.

- 2.6 а) Схематическое изображение элементарной ячейки ReO_3 см. на рисунке справа. Ионы Re^{6+} показаны маленькими серыми кружками в вершинах куба, а ионы O^{2-} — светлыми кружками на ребрах куба. Каждый ион O^{2-} окружен только двумя катионами рения, так что координационное число кислорода равно 2. Поскольку стехиометрия этого соединения соответствует соотношению 1 : 3, координационное число рения должно быть равно 6.

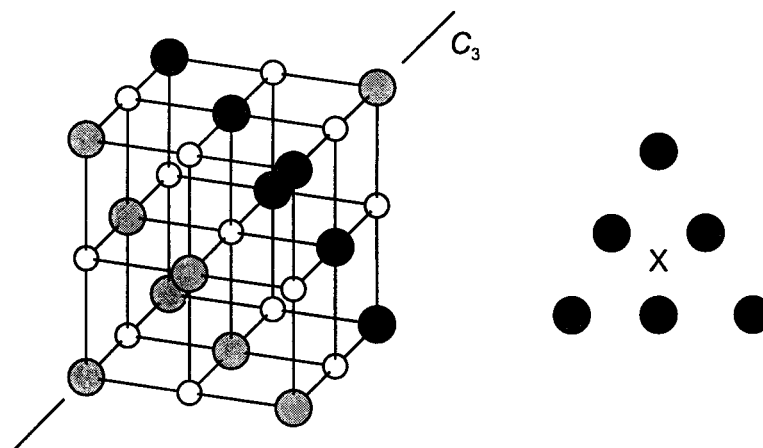


- б) Если катион M^{n+} размещается в центре ячейки, показанной выше, он должен быть равноудален от двенадцати ионов O^{2-} . Следовательно, он будет иметь координационное число 12. Соотношение $\text{M} : \text{Re} : \text{O}$, равное 1 : 1 : 3, приводит к формуле MReO_3 . Новая структура идентична структуре перовскита, показанной на рис. 2.17.

- 2.7 Ионы, образующие твердые вещества, которые хорошо описываются ионной моделью, должны обладать такими свойствами, как малый размер, жесткость, низкая поляризуемость, невысокий заряд (т. е. они могут иметь заряд $+1$, $+2$, -1 или -2). Обратите внимание, что на рисунке внизу бериллий пропущен, хотя все другие двухзарядные ионы щелочноземельных металлов образуют твердые соединения, хорошо описываемые ионной моделью. Причина в том, что ион Be^{2+} настолько мал, что обладает очень сильным поляризующим действием, в результате соединения типа BeF_2 и BeO проявляют в значительной степени ковалентный характер.

Li				O	F
Na	Mg				Cl
K	Ca				Br
Rb	Sr				I
Cs	Ba				

- 2.8 а) Структура NaCl показана ниже. Ионы Na^+ изображены маленькими светлыми кружками, а ионы Cl^- — большими серыми кружками. Каждый ион одного типа окружен шестью ближайшими ионами другого типа.



б) Каждый ион Na^+ имеет двенадцать соседей во второй координационной сфере, это ионы Na^+ , расположенные на ребрах кубической элементарной ячейки (см. рисунок).

в) Шесть ионов Cl^- , показанных наиболее темными кружками, лежат в одном “плотнупакованном” слое (реально ионы Cl^- не могут быть плотно упакованы: если бы они образовывали плотнейшую упаковку, ионы Na^+ не смогли бы разместиться в октаэдрических пустотах). Этот слой изображен в плоскости страницы справа от элементарной ячейки. Если смотреть вдоль одной из четырех осей C_3 , которыми обладает кубическая ячейка, знак x отмечает точку, где ось пересекает плотноупакованный слой. Заметим, что ион Na^+ , который находится в центре элементарной кубической ячейки, расположен на оси C_3 . Этот ион занимает позицию x , но не лежит в плоскости страницы, поскольку находится посередине между двумя соседними плотноупакованными слоями.

2.9 а) Элементарная ячейка этой структуры показана на рис. 2.11. Ион каждого типа окружен восемью ближайшими противоположными, так что координационное число для ионов каждого типа равно 8.

б) Каждая элементарная ячейка окружена шестью эквивалентными элементарными ячейками, каждая из которых соединена гранями с шестью соседними. Поскольку каждая из этих элементарных ячеек содержит ион Cs^+ в центре, каждый ион Cs^+ имеет шесть ионов цезия во второй координационной сфере (в центрах шести соседних элементарных ячеек).

2.10 а) Ион Cs^+ находится в центре элементарной ячейки, показанной на рис. 2.11, и целиком принадлежит данной ячейке. Таким образом, элементарная ячейка содержит один ион Cs^+ . Стехиометрия этого соединения (1 : 1) требует, чтобы в элементарной ячейке присутствовал только один ион Cl^- . Ионы Cl^- , расположенные в вершинах элементарной ячейки, одновременно принадлежат восьми элементарным ячейкам, следовательно, каждая ячейка действительно содержит один ион Cl^- ($8 \cdot (1/8) = 1$).

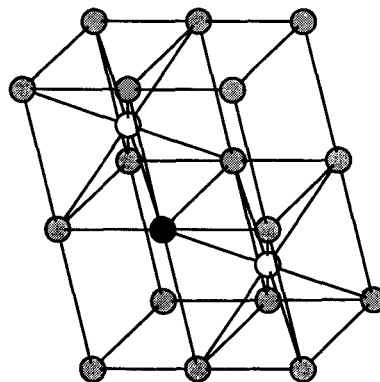
б) См. ответ к примеру 2.2. В элементарной ячейке сфалерита находятся четыре аниона и четыре катиона.

2.11 Структура элементарной ячейки рутила (разновидности TiO_2) показана на рис. 2.16. Ячейка содержит один ион Ti^{4+} в центре, он целиком принадлежит данной ячейке. Она также содержит $1/8$ от восьми ионов Ti^{4+} , находящихся в вершинах элементарной ячейки. Таким образом, элементарная ячейка содержит два иона Ti^{4+} . Четыре иона O^{2-} из шести, окружающих центральный ион Ti^{4+} , находятся на гранях элементарной ячейки (не в центре граней). Две грани имеют по два иона O^{2-} каждая, в то время как четыре другие грани не имеют их вовсе. Половина из этих четырех ионов кислорода принадлежит данной элементарной ячейке, показанной на рисунке, в то время как другая половина принадлежит соседним ячейкам. Поскольку два других иона

O^{2-} из окружения центрального иона Ti^{4+} полностью находятся внутри элементарной ячейки, последняя содержит всего четыре иона O^{2-} ($((4/2)+2 = 4)$). Таким образом, элементарная ячейка содержит два иона Ti^{4+} и четыре иона O^{2-} , и стехиометрия рутила 1 : 2 соответствует его структуре.

- 2.12** Структура элементарной ячейки перовскита показана на рис. 2.17. Ячейка содержит один ион Ca^{2+} в центре. Она также содержит $1/8$ часть от восьми ионов Ti^{4+} в вершинах ячейки, т.е. всего 1 ион Ti^{4+} , соотношение $Ca : Ti$ составляет 1 : 1. Наконец, элементарная ячейка содержит $1/4$ часть от двенадцати ионов O^{2-} , которые расположены в центрах двенадцати ребер кубической элементарной ячейки, т.е. всего три иона O^{2-} . Таким образом, соотношение $Ca : Ti : O$ составляет 1 : 1 : 3. Следовательно, стехиометрия перовскита $CaTiO_3$ согласуется со структурой.

- 2.13** На рисунке справа показаны несколько элементарных ячеек структуры $CsCl$. Серые кружки и черный кружок — это ионы Cl^- , светлые кружки — ионы Cs^+ . Два из четырех ионов Cs^+ удалены в соответствии с условиями задания. Если рассмотреть выделенный черным цветом ион Cl^- , то видно, что у него четыре ближайших соседа (ионы Cs^+), два из которых показаны на рисунке, а еще два находятся в слое элементарных



ячеек, примыкающем к показанным четырем, но выходящем из плоскости страницы. Эти два иона цезия находились бы в нижней левой и верхней правой элементарной ячейке слоя, который не показан на рисунке, и координационное окружение выделенного черным цветом иона Cl^- (как и *всех* ионов Cl^-) — тетраэдр. Образующаяся при этом структура — это структура флюорита, в которой кристаллизуется CaF_2 и другие ионные соединения. Она изображена на рис. 2.13.

- 2.14** Обратитесь к рисункам, сопровождающим ответ к упражнению 2.8. Длина ребра элементарной ячейки для структуры каменной соли равна гипотенузе равнобедренного прямоугольного треугольника. Если ионы Se^{2-} в $MgSe$ соприкасаются между собой, тогда катеты этого треугольника равны удвоенному значению радиуса иона Se^{2-} . Поскольку гипотенуза (длина ребра) в $MgSe$ составляет $5,45 \text{ \AA}$, ионный радиус Se^{2-} равен $(5,45 \text{ \AA}) / (2\sqrt{2}) = 1,93 \text{ \AA}$. Для твердых ионных соединений $MgSe$, $CaSe$, $SrSe$ и $BaSe$ гипотенузы (длины ребер) составляют $5,45$, $5,91$, $6,23$ и $6,62 \text{ \AA}$ соответственно и равны удвоенному значению

радиуса катиона плюс $3,86 \text{ \AA}$ (удвоенный радиус Se^{2-}). Таким образом, ионные радиусы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} равны соответственно $(5,45 \text{ \AA} - 2 \cdot (1,93) \text{ \AA})/2 = 0,80 \text{ \AA}$, $(5,91 \text{ \AA} - 2 \cdot (1,93) \text{ \AA})/2 = 1,03 \text{ \AA}$, $(6,23 \text{ \AA} - 2 \cdot (1,93) \text{ \AA})/2 = 1,19 \text{ \AA}$ и $(6,62 \text{ \AA} - 2 \cdot (1,93) \text{ \AA})/2 = 1,38 \text{ \AA}$. Такое предположение о ионном контакте в некоторых предельных случаях является традиционным подходом для определения радиусов катионов и анионов в ионных соединениях.

- 2.15** а) Оба элемента этого соединения находятся во втором периоде, поэтому среднее значение главного квантового числа n равно 2. Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ по Полингу составляет $3,98 - 0,98 = 3,00$ (см. табл. 1.8). Следовательно, LiF попадает за пределы структурной карты рис. 2.22, он располагается далеко справа и находится в области структур с КЧ 6. Весьма обоснованно предположение, что LiF имеет структуру каменной соли. Поскольку оба иона жесткие (неполяризуемые) и имеют невысокий заряд, ионная модель хорошо описывает это соединение.
- б) Среднее значение n составляет 4,5, $\Delta\chi = 2,96 - 0,82 = 2,14$. Эти значения размещают RbBr на карте в области КЧ 6, таким образом, наиболее вероятно, что соединение имеет структуру каменной соли. Ионная модель вполне хорошо описывает RbBr , но не так удачно, как LiF (сравните CsBr и LiF в табл. 2.6).
- в) Среднее значение n равно 4, а $\Delta\chi = 2,58 - 0,95 = 1,63$. Эти значения располагают SrS в области КЧ 6, таким образом, вполне вероятно предположить, что это соединение также имеет структуру каменной соли. Из-за значительной поляризуемости иона S^{2-} ионная модель, вероятно, только приблизительно описывает это соединение. Энтальпия решетки, рассчитанная на основе ионной модели, вероятно, окажется меньше, чем реальная энтальпия решетки.
- г) Среднее значение n равно 2, а $\Delta\chi = 3,44 - 1,57 = 1,87$. Это соединение располагается как раз на границе, разделяющей на структурной карте области с КЧ 4 и КЧ 6. Если учесть, что ковалентные соединения, содержащие в качестве центрального атома элементы второго периода, в основном ограничиваются четырьмя атомами вокруг небольшого центрального атома, то можно предсказать, что два типа ионов в BeO имеют КЧ 4. В данном случае это действительно так: оксид бериллия имеет структуру вюртцита. Ионная модель плохо применима для этого соединения.
- 2.16** В этом упражнении можно использовать подход Борна–Габера (см. рис. 2.24). Неизвестна величина энтальпии образования, которая изображена самой нижней стрелкой в левой части диаграммы. Необходимо рассчитать или оценить ΔH_L (энтальпию решетки) для гипотетического соединения KF_2 , это можно сделать на основе уравнения Борна–Майера, однако еще нужно оценить радиус K^{2+} . Для этого нужно обратиться к табл. 1.5, из нее видно, что $r(\text{K}^+) = 1,51 \text{ \AA}$, $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,12 \text{ \AA}$ и $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,25 \text{ \AA}$ (эти радиусы для КЧ 8, так

как по условию KF_2 обладает структурой флюорита, в которой катионы 8-координированные). Можно догадаться, что $r(\text{K}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$, поскольку $Z_{\text{эфф}}(\text{K}^{2+}) < Z_{\text{эфф}}(\text{Ca}^{2+})$. Можно также догадаться, что $r(\text{K}^{2+}) < r(\text{Sr}^{2+})$, так как главное квантовое число стронция больше, чем калия. Таким образом, разумная оценка для $r(\text{K}^{2+})$ составляет 1,2 Å. Поскольку при КЧ 4 радиус F^- равен 1,31 Å, межионное расстояние в KF_2 должно быть $1,2 \text{ Å} + 1,31 \text{ Å} = 2,5 \text{ Å}$. Следовательно,

$$\Delta H_L(\text{KF}_2) = (1,39 \text{ МДж/моль}) \cdot (2/2,5 \text{ Å}) \times \\ \times (1 \text{ Å} - (0,345 \text{ Å})/(2,5 \text{ Å})) \cdot (2,519) = 2,4 \text{ МДж/моль}$$

(константа Маделунга для структуры CaF_2 — это последний множитель в уравнении для ΔH_L , т. е. 2,519). Таким образом, ΔH_L дает благоприятный (отрицательный) вклад в образование $\text{KF}_2(\text{тв.})$ из $\text{K}(\text{тв.})$ и $\text{F}_2(\text{г.})$. Второй благоприятный вклад дает сродство к электрону атома F, соответствующее изменение энтальпии для двух атомов фтора составляет $2 \cdot (328 \text{ кДж/моль}) = 656 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 1.7). Положительные энтальпийные вклады относятся к следующим стадиям: сублимация калия (89 кДж/моль) (см. рис. 2.24), первая и вторая ионизации калия (419 кДж/моль, 3069 кДж/моль соответственно) (см. табл. 1.6), разрыв связи в молекуле F_2 (155 кДж/моль). Суммирование этих величин (см. ниже) приводит к оценочному значению энтальпии образования KF_2 , которое составляет 676 кДж/моль, т. е. является весьма большой положительной величиной. Предсказанная неустойчивость KF_2 — это результат чрезвычайно высокого значения энтальпии второй ионизации калия.

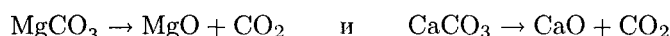
Положительные энтальпийные вклады в $\Delta_f H \text{ KF}_2$		Отрицательные энтальпийные вклады в $\Delta_f H \text{ KF}_2$	
Сублимация калия	89 кДж/моль	Энтальпия решетки	−2400 кДж/моль
Ионизация калия	3488 кДж/моль	Сродство к электрону	−656 кДж/моль
1/2 энтальпии связи F_2	155 кДж/моль	двух атомов F	
Всего	3732 кДж/моль		−3056 кДж/моль

$$\Delta_f H(\text{KF}_2) = 3732 \text{ кДж/моль} + (-3056 \text{ кДж/моль}) = 676 \text{ кДж/моль}$$

- 2.17** Поскольку электростатическое притяжение является основным вкладом в энтальпию решетки, соединение с наибольшим значением электростатической потенциальной энергии V имеет наибольшую энтальпию кристаллической решетки (см. разд. 2.11,6 «Вклад электростатического взаимодействия в энтальпию кристаллической решетки»). Поскольку все три соединения имеют одинаковую структуру (в данном случае структуру каменной соли), то $V \propto z_A z_B / d$. Множитель $z_A z_B$ равен 4 для MgO и только 1 для NaCl и LiF . Следовательно,

энтальпия решетки для MgO наибольшая, потому что d , безусловно, не отличается в 4 раза для рассматриваемых соединений. LiF имеет большую энтальпию решетки, чем NaCl, потому что d для него меньше (и Li^+ , и F^- меньше по размеру, чем ионы в NaCl). Таким образом, энтальпии решеток этих трех ионных соединений располагаются в следующем порядке: $\text{NaCl} < \text{LiF} < \text{MgO}$.

- 2.18 а) Как уже обсуждалось в ответе на вопрос В2.7, изменения энтальпии в реакциях



определяются четырьмя энтальпиями решеток (MgCO_3 , MgO , CaCO_3 и CaO). Поскольку Mg^{2+} меньше, чем Ca^{2+} , изменение энтальпии ($\Delta H_L(\text{MgCO}_3) - \Delta H_L(\text{MgO})$) является *большей* отрицательной величиной (т.е. делает реакцию более выгодной), чем соответствующее изменение энтальпии ($\Delta H_L(\text{CaCO}_3) - \Delta H_L(\text{CaO})$). Таким образом, поскольку разложение предпочтительнее для карбоната магния, карбонат кальция термически более устойчив.

б) Те же аргументы, что и приведенные выше, можно использовать и в этом случае; соединение с меньшим катионом легче разлагается на ковалентное соединение и твердое ионное вещество с меньшим по размеру анионом (размер аниона I^- меньше, чем I_3^-). Следовательно, необходимо сопоставить ионные радиусы Cs^+ и $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. Радиус Cs^+ (табл. 1.5) составляет 1,67 Å (для КЧ 6). Радиус для $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ нельзя найти в таблицах гл. 1 и 2, но резонно предположить, что он больше радиуса иона цезия. Следовательно, поскольку разложение предпочтительнее для триодида цезия, триодид тетраметиламмония более устойчив к термическому разложению.

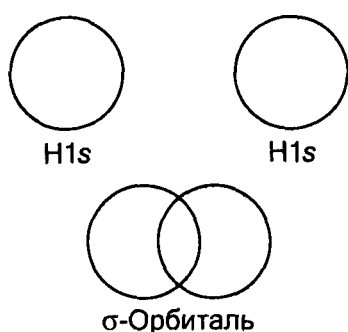
- 2.19 а) Разница в размерах ионов благоприятствует растворимости в воде. Термохимический радиус сульфат-иона составляет 2,30 Å, а радиусы Mg^{2+} и Sr^{2+} для КЧ 6 равны 0,72 и 1,16 Å соответственно. Поскольку разница в размерах между Mg^{2+} и SO_4^{2-} больше, чем разница в размерах между Sr^{2+} и SO_4^{2-} , MgSO_4 должен быть более растворим в воде, чем SrSO_4 . И действительно, $\text{PP}(\text{MgSO}_4) > \text{PP}(\text{SrSO}_4)$.

б) На этот вопрос можно ответить, не обращаясь к таблицам в учебнике. Ионы Na^+ и F^- изоэлектронны, поэтому ясно, что Na^+ меньше, чем F^- . Очевидно также, что радиус BF_4^- больше, чем радиус F^- . Следовательно, разница в размерах между Na^+ и BF_4^- больше, чем между Na^+ и F^- , и NaBF_4 более растворим в воде, чем NaF .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 При обычных условиях металлический цезий имеет объемноцентрированную кубическую структуру. Однако при высоких давлениях его структура изменяется и превращается в плотнейшую упаковку. Объясните, почему это происходит.
- 2 Последний элемент группы VI/16 — полоний Po. Он имеет примитивную кубическую структуру с длиной ребра элементарной ячейки 3,37 Å. а) Сколько ближайших атомов окружают каждый атом полония? б) Сколько атомов полония находится в элементарной ячейке? в) Рассчитайте плотность ^{209}Po в г/см³.
- 3 Рассмотрите плотнейшую кубическую упаковку шаров. а) Сколько октаэдрических пустот окружает каждый шар? б) Какую форму (геометрическую) создают эти октаэдрические пустоты вокруг каждого шара? (Подсказка: рассмотрите структуру NaCl.)
- 4 Используя соотношение радиусов, предскажите координационное число ионов кальция в CaF_2 , CaCl_2 и CaBr_2 .
- 5 а) Перечислите, сколько сможете, общих свойств и различий в структурах вюртцита и сфалерита. б) Из табл. 2.5 видно, что константы Маделунга для этих структур не совпадают друг с другом. Объясните причину.
- 6 Энтальпии решеток для LiF, CsF, LiI и CsI составляют 1034, 744, 718 и 584 кДж/моль соответственно. Объясните, почему *различие* между LiF и CsF больше, чем между LiI и CsI.
- 7 Используя данные вопроса 6 (см. выше), оцените энтальпию решетки CsCl. Сравните ваше оценочное значение с величиной, полученной при использовании цикла Борна–Габера (энтальпия сублимации цезия составляет 76 кДж/моль).
- 8 Рассчитайте энтальпию решетки для CsCl, используя уравнение Борна–Майера, и сравните полученный результат с вашим ответом на вопрос 7. Расстояние между ионами в CsCl равно 3,56 Å.
- 9 Энтальпия образования $\text{H}^-(\text{г.})$ (+145 кДж/моль) достаточно велика и положительна. Несмотря на это, солеобразный гидрид натрия Na^+H^- термодинамически устойчив ($\Delta_f H^\circ \approx -50$ кДж/моль). Энтальпия образования $\text{He}^-(\text{г.})$ (+48 кДж/моль) значительно меньше, чем для $\text{H}^-(\text{г.})$. Тем не менее, соединение Na^+He^- неизвестно и, вероятно, имеет положительное значение $\Delta_f H^\circ$. Используя представления об изменении энтальпии, рассматриваемые в этой главе, предложите причины, по которым Na^+He^- является термодинамически неустойчивым.
- 10 Термохимический радиус иона NH_4^+ составляет 1,51 Å. Используя табл. 2.7 и рис. 2.22, определите, какая из солей более растворима в воде: NH_4F или NH_4I .

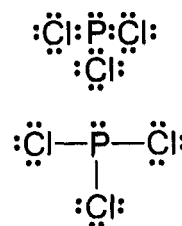
3

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

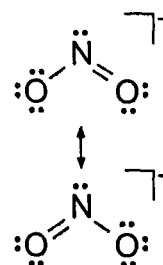
Одна из наиболее важных теоретических концепций в химии состоит в том, что молекулярные орбитали возникают в результате перекрывания атомных орбиталей. На этом рисунке две атомные $1s$ -орбитали водорода перекрываются, образуя молекулярную σ -орбиталь.

ВОПРОСЫ

В3.1 Четыре атома обладают $5 + (3 \cdot 7) = 26$ валентными электронами. Поскольку фосфор менее электроотрицателен, чем хлор, более вероятно, что он и является центральным атомом; тогда 13 пар электронов распределяются так, как показано на рисунке справа. В этом случае каждый атом подчиняется правилу октета. Правило октета нужно соблюдать всегда, когда это возможно без нарушения других правил подсчета электронов.

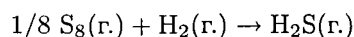


В3.2 Сначала нарисуйте льюисовскую структуру для иона, соблюдая правило октета. Затем поменяйте местами кратные связи между эквивалентными атомами (т.е. атомами одного структурного и химического типа). В этом случае правило октета можно выполнить, если нарисовать одну одинарную связь $N-O$ и одну двойную связь $N=O$. Две резонансные структуры, показанные на рисунке справа, необходимы для обозначения того факта, что обе связи $N-O$ в нитрит-ионе равны по длине и прочности.



- В3.3** а) Заряд оксигенил-иона составляет +1, и этот заряд является общим для двух атомов кислорода. Следовательно, степень окисления равна $+1/2$ ($\omega(\text{O}) = +1/2$). Это необычная степень окисления для кислорода. б) Заряд фосфат-иона составляет -3 , тогда $\omega(\text{P}) + 4 \cdot \omega(\text{O}) = -3$. Кислород обычно имеет степень окисления -2 . Следовательно, $\omega(\text{P}) = -3 - (4) \cdot (-2) = +5$. Центральный атом фосфора в фосфат-ионе имеет максимальную степень окисления для группы V/15.

- В3.4** Эту молекулу можно “построить” по следующей реакции:

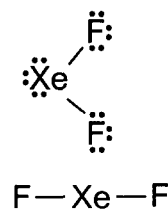


В левой части необходимо разорвать одну связь $\text{H}-\text{H}$, а также получить один атом серы из цикла S_8 . Поскольку восемь связей $\text{S}-\text{S}$ удерживают вместе восемь атомов серы, для одного атома S нужно использовать среднюю энтальпию связи $\text{S}-\text{S}$. В правой части должны образоваться две связи $\text{H}-\text{S}$. Из значений, приведенных в табл. 3.5, можно получить:

$$\Delta_f H = (436 \text{ кДж/моль}) + (264 \text{ кДж/моль}) - 2 \cdot (338 \text{ кДж/моль}) = 24 \text{ кДж/моль}$$

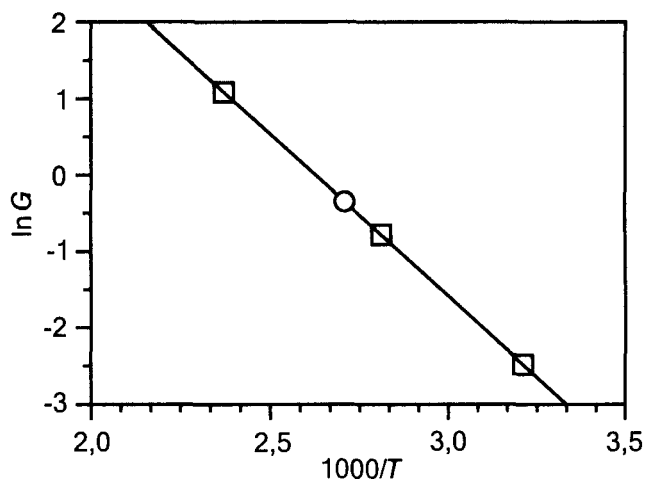
Эта оценка дает небольшую эндотермическую энтальпию образования, но экспериментальное значение -21 кДж/моль является небольшим экзотермическим.

- В3.5** Льюисовская структура этого соединения показана на рисунке. Каждый из двух атомов F имеет октет электронов, а атом Xe — расширенную валентную оболочку из 10 электронов, всего три атома имеют $8 + (2 \cdot 7) = 22$ валентных электрона. Пять электронных пар вокруг центрального атома ксенона располагаются по вершинам тригональной бипирамиды (как в PF_5). Три свободные пары разместятся в экваториальной плоскости, чтобы уменьшить взаимное отталкивание. В результате молекула имеет линейное строение (т. е. угол $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$ составляет 180°) (см. рисунок).



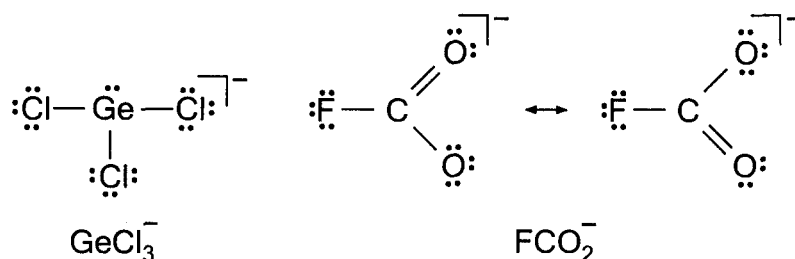
- В3.6** Первый из этих двух анионов имеет такую же льюисовскую структуру, как и пероксид-ион O_2^{2-} . Его электронная конфигурация также подобна конфигурации пероксида, только вместо атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода нужно использовать валентные $3s$ - и $3p$ -орбитали серы. Нет необходимости использовать атомные $3d$ -орбитали серы, которые значительно выше по энергии, чем $3s$ - и $3p$ -орбитали, поскольку $2 \cdot 6 + 2 = 14$ валентных электронов S_2^{2-} недостаточно для заполнения молекулярных орбиталей, образованных $3s$ - и $3p$ -орбиталями атомов серы. Таким образом, электронная конфигурация S_2^{2-} имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4$. Анион Cl_2^- содержит на один электрон больше, чем S_2^{2-} , поэтому его электронная конфигурация $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4 \sigma_u^1$.

- В3.7** После изучения разд. 3.9 «Гетероядерные двухатомные молекулы» должно стать понятно, что связывающие молекулярные орбитали ClO^- имеют преимущественно характер атомных орбиталей кислорода, так как кислород более электроотрицательный элемент, чем хлор. Аналогичным образом, разрыхляющие орбитали имеют преимущественно характер атомных орбиталей хлора. От атома хлора для образования связи используются $3s$ - и $3p$ -орбитали валентного уровня, от атома кислорода — $2s$ - и $2p$ -орбитали. Диаграмма МО для ClO^- подобна той, что изображена на рис. 3.24, Cl со своими $3s$ - и $3p$ -орбиталями заменит иод в левой части рисунка, а кислород со своими $2s$ - и $2p$ -орбиталями заменит хлор в правой части рисунка.
- В3.8** В соответствии с рис. 3.38 молекула XH_2 может быть линейной, если она содержит не более четырех электронов. Причина в том, что низшие по энергии молекулярные орбитали, которые могут содержать до четырех электронов, имеют минимальную энергию, когда угол $\text{H}-\text{X}-\text{H}$ составляет 180° . Таким образом, NaNH_2 и MgH_2 должны быть линейны, потому что содержат три и четыре электрона соответственно. Молекула AlH_2 содержит пять электронов и, следовательно, не будет линейной.
- В3.9** На рисунке графически представлены данные из примера 3.9 (соответствующие точки отмечены квадратиками). Как объясняется в ответе к примеру, зависимость $\ln G$ от $1/T$ линейна. Прямая, проведенная по методу наименьших квадратов, описывается уравнением $\ln G = 11,1 - (4,24 \cdot 10^3) \cdot (1/T)$. Можно интерполировать на графике значение $\ln G$ при 370 К (отмечено кружком) или рассчитать его из линейного уравнения. Для 370 К значение $\ln G$ составляет $-0,348$, тогда $G = 0,706$ См.



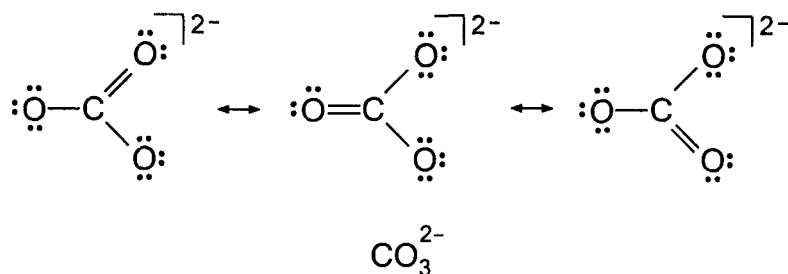
УПРАЖНЕНИЯ

- 3.1 а) Льюисовская структура показана ниже. Только одна резонансная структура существенна (каждый атом имеет октет электронов).

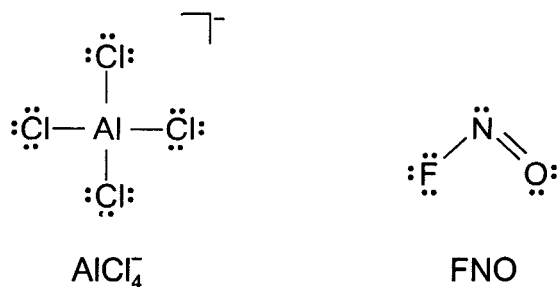


- б) Льюисовская структура показана выше, эквивалентность двух связей C—O учитывается двумя резонансными структурами. Каждый атом имеет октет электронов.

- в) Три резонансные структуры необходимы для учета эквивалентности трех связей C—O в карбонат-ионе (см. рисунок). Во всех трех резонансных структурах каждый атом имеет октет электронов.



- г) Только одна резонансная структура необходима для получения электронного октета вокруг каждого атома и учета эквивалентности четырех связей Al—Cl, как показано ниже.



- д) Наименее электроотрицательный атом, скорее всего, будет центральным атомом. Льюисовская структура для этой молекулы показана выше, требуется только одна резонансная структура для сохранения октета электронов вокруг всех трех атомов.

- 3.2 а) Анион ONC^- содержит по одному атому O, N и C, его заряд -1 , т.е. всего 16 валентных электронов. Их можно расположить в двух резонансных формах следующим образом:

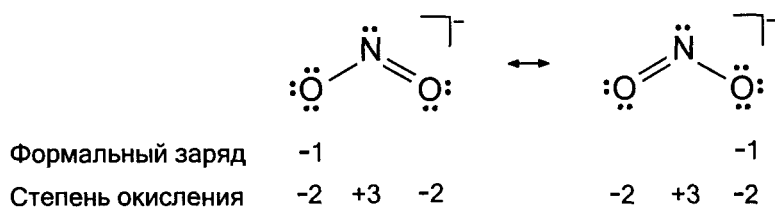


Указаны все отличающиеся от нуля формальные заряды атомов. Они были рассчитаны по формуле из разд. 3.1,б «Формальные заряды». Число электронов неподеленных пар (но не число неподеленных пар) и половина числа обобществленных электронов вычитаются из числа валентных электронов исходного атома. Резонансная структура, которая показана слева, вероятно, будет преобладать, поскольку она несет меньшие формальные заряды. Кроме того, резонансная структура справа не вносит значительного вклада, потому что в ней присутствует большой отрицательный формальный заряд на наименее электроотрицательном атоме.

б) Этот ион также имеет 16 электронов, две наиболее важные резонансные структуры представлены ниже. Указаны ненулевые формальные заряды. Резонансная структура, приведенная слева, вероятно, преобладает, так как она несет формальный отрицательный заряд на кислороде — наиболее электроотрицательном атоме.



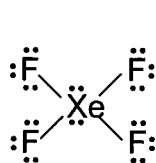
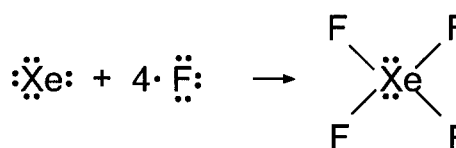
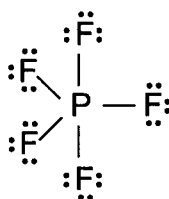
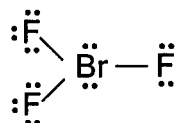
- 3.3 Резонансные структуры, ненулевые формальные заряды и степени окисления атомов для нитрит-иона показаны ниже:



Две приведенные структуры похожи: обе содержат по одной одинарной связи N—O и одной двойной связи N=O. Следовательно, их вклады одинаковы. Атом азота в нитрит-ионе может быть как окислен, так и восстановлен, поскольку он имеет степень окисления +3, а для азота возможны степени окисления от -3 до $+5$. И степень окисления (+3), и формальный заряд (0) не могут точно охарактеризовать его реальный заряд — отрицательный и весьма небольшой (т.е. отрицательный заряд распределен по всем трем атомам).

3.4

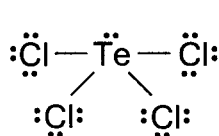
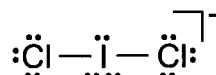
а) Существует простой способ изображения льюисовских структур молекул с одним центральным атомом и определенным числом других атомов. В этом случае сначала изображается структура Льюиса для атома ксенона. Затем учитывается общее число атомов фтора в молекуле и используется один электрон ксенона на образование каждой связи Xe–F. Полная льюисовская структура XeF₄ показана ниже.

XeF₄PF₅BrF₃

б) Льюисовская структура, приведенная выше, показывает, что атом фосфора окружен пятью связывающими электронными парами.

в) Льюисовская структура для этой молекулы также показана выше. Подобно атому Р в PF₅ атом Вг окружен пятью электронными парами, три из которых связывающие, а две — свободные.

г) Льюисовская структура для этой молекулы показана ниже.

TeCl₄ICl₂[−]

д) Льюисовская структура показана выше. Центральный атом I имеет пять электронных пар.

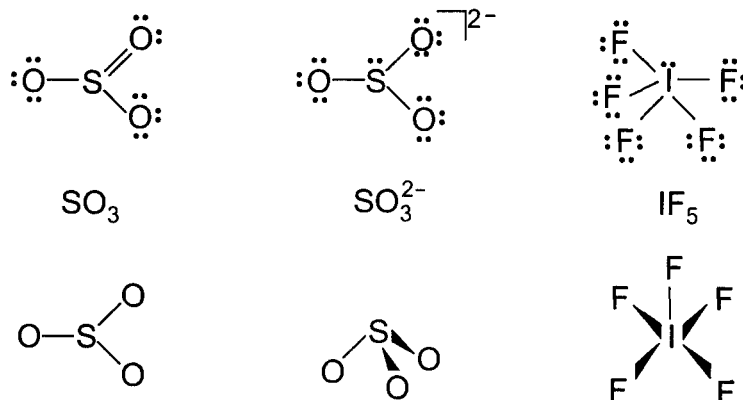
3.5

а) Льюисовская структура триоксида серы показана далее. При наличии трех σ-связей и отсутствии неподеленных электронных пар можно предположить треугольное (плоское) строение (подобно BF₃). Строение SO₃ также показано ниже.

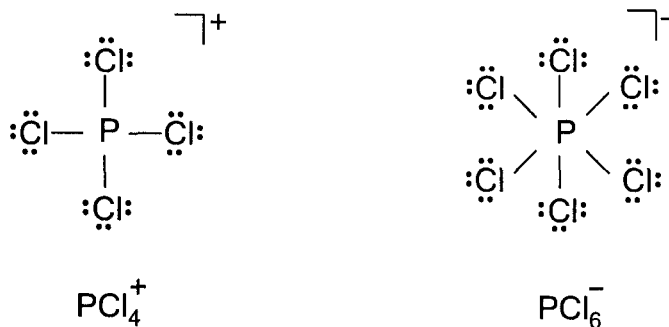
б) Структура Льюиса для сульфит-иона показана далее. При наличии трех σ-связей и одной неподеленной электронной пары можно предположить тригонально-пирамидальную геометрию (подобно NH₃). Строение SO₃^{2−} также приведено ниже.

в) Льюисовская структура пентафторида иода изображена далее. При пяти σ-связях и одной неподеленной электронной паре можно предпо-

ложить квадратно-пирамидальную геометрию. Строение IF_5 показано ниже.



3.6 Структуры Льюиса для этих двух ионов показаны ниже. В PCl_4^+ присутствуют четыре σ -связи и нет неподеленных пар, в PCl_6^- присутствуют шесть σ -связей и нет неподеленных пар, предполагаемое строение — тетраэдр (подобно CCl_4) и октаэдр (подобно SF_6) соответственно. В тетраэдрическом ионе PCl_4^+ все связи $\text{P}-\text{Cl}$ имеют одинаковую длину и все углы $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ составляют $109,5^\circ$. В октаэдрическом ионе PCl_6^- все длины связей $\text{P}-\text{Cl}$ одинаковы и углы $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ имеют значения или 90° , или 180° . Длины связей $\text{P}-\text{Cl}$ в этих двух ионах не обязательно должны быть одинаковы.



3.7 а) Исходя из ковалентных радиусов, приведенных в табл. 3.4 ($0,77 \text{ \AA}$ для C и $0,99 \text{ \AA}$ для Cl), длину связи $\text{C}-\text{Cl}$ в CCl_4 можно оценить как $0,77 \text{ \AA} + 0,99 \text{ \AA} = 1,76 \text{ \AA}$. Это значение прекрасно согласуется с экспериментальными данными.

б) Ковалентный радиус кремния составляет $1,18 \text{ \AA}$. Следовательно, длина связи $\text{Si}-\text{Cl}$ в SiCl_4 может быть оценена как $1,18 \text{ \AA} + 0,99 \text{ \AA} = 2,17 \text{ \AA}$. Это значение на 8% больше, чем экспериментально установленная величина, так что соответствие в этом случае не столь хорошее.

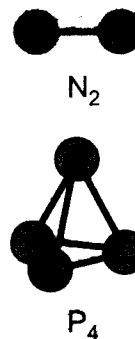
в) Ковалентный радиус германия составляет 1,22 Å. Тогда длина связи Ge–Cl в GeCl₄ имеет оценочное значение 2,21 Å. Это на 5% больше, чем экспериментальное значение.

- 3.8 Этот вопрос похож на вопрос из примера 3.4. Необходимо рассмотреть разность энтальпий между 1 моль двойных связей Si=O и 2 моль одинарных связей Si–O. Эта разность составляет:

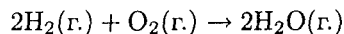
$$2(\text{Si}-\text{O}) - (\text{Si}=\text{O}) = 2 \cdot (466 \text{ кДж}) - (640 \text{ кДж}) = 292 \text{ кДж}$$

Следовательно, две одинарные связи с точки зрения энтальпии всегда более выгодны, чем одна двойная. Если атомы кремния образуют только одинарные связи в соединениях кремния с кислородом, то структурным фрагментом в таких соединениях будет атом кремния, тетраэдрически окруженный атомами кислорода, каждый атом кремния будет иметь четыре одинарных связи с четырьмя разными атомами кислорода.

- 3.9 В молекулярном азоте (диазоте) атомы удерживаются вместе тройной связью, в то время как молекулу P₄ образуют шесть одинарных связей P–P. Если бы азот существовал в форме молекулы N₄ со структурой P₄, то две тройных связи N≡N нужно было бы превратить в шесть одинарных связей N–N, которые весьма слабы. Общее изменение энтальпии можно оценить по данным табл. 3.5, оно составляет $2 \cdot (945 \text{ кДж}) - 6 \cdot (163 \text{ кДж}) = 912 \text{ кДж}$, что свидетельствует об очень низкой вероятности тетрамерной формы азота. С другой стороны, прочность кратных связей атомов третьего периода, а также более крупных атомов не превышает вдвое прочность их одинарных связей, так что молекула P₂, имеющая тройную связь P≡P, не столь устойчива, как молекула P₄, содержащая только одинарные связи P–P. В этом случае изменение энтальпии при переходе $2\text{P}_2 \rightarrow \text{P}_4$ составляет $2 \cdot (481 \text{ кДж}) - 6 \cdot (201 \text{ кДж}) = -244 \text{ кДж}$.



- 3.10 Для реакции

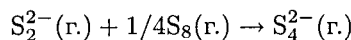


необходимо разорвать 2 моль связей H–H и 1 моль связей O=O в левой части уравнения и образовать 4 моль связей H–O в правой части. Изменение энтальпии для реакции можно оценить как

$$\Delta H = 2 \cdot (436 \text{ кДж}) + 497 \text{ кДж} - 4 \cdot (463 \text{ кДж}) = -483 \text{ кДж}$$

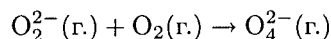
Экспериментальное значение составляет –484 кДж, что находится в лучшем соответствии с оценочной величиной, чем можно было ожидать. Табл. 3.5 содержит средние энтальпии связей, поэтому часто возникают небольшие ошибки при сравнении оценочных значений для конкретной реакции.

3.11 а) Рассмотрим первую реакцию



Гипотетически две одинарные связи S—S (из S_8) разрываются с образованием двух атомов серы, которые взаимодействуют с ионом S_2^{2-} , образуя две новые одинарные связи S—S в конечном ионе S_4^{2-} . Поскольку две одинарные связи разрываются и две образуются, то изменение энтальпии равно нулю.

б) Теперь рассмотрим вторую реакцию



Здесь есть отличия. Разрывается моль двойных связей O=O из O_2 , а образуется 2 моль одинарных связей O—O. Общее изменение энтальпии на основе средних энтальпий связей из табл. 3.5 составляет:

$$O=O - 2(O-O) = 497 \text{ кДж} - 2 \cdot (146 \text{ кДж}) = 205 \text{ кДж}$$

Полученное большое положительное значение показывает, что этот процесс маловероятен.

3.12 а) Следует записать электронную конфигурацию для каждой частицы, используя рис. 3.14, и затем на основе принципа Паули определить расположение электронов на частично заполненных вырожденных орбиталях. В этом случае электронная конфигурация $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^3$. Три электрона находятся на двух молекулярных $2\pi_g$ -орбиталях, один электрон должен быть неспаренным. Таким образом, надпероксид-ион имеет один неспаренный электрон.

б) Электронная конфигурация $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^1$, тогда оксигенил-катион также имеет единственный неспаренный электрон.

в) Можно предположить, что энергия молекулярной $3\sigma_g$ -орбитали выше, чем энергия $1\pi_u$ -орбитали, как и в случае CO (см. рис. 3.22). Следовательно, электронная конфигурация имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$, и эта двухатомная молекула не должна содержать неспаренных электронов (что и наблюдается на самом деле). Если бы электронная конфигурация имела вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^2$, молекула содержала бы два неспаренных электрона — по одному на каждой $1\pi_u$ -орбитали (в соответствии с принципом Паули).

г) Точное расположение уровней энергии $3\sigma_g$ - и $1\pi_u$ -орбиталей в этом случае неясно, но это не имеет значения для определения числа неспаренных электронов. Электронная конфигурация имеет вид или $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$, или $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^2$. В любом случае этот анион имеет два неспаренных электрона, и эти электроны занимают разрыхляющие $2\pi_g$ -орбитали.

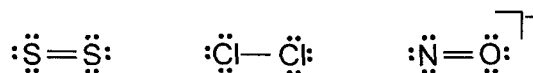
3.13 а) Четыре валентных электрона для двух атомов бериллия дают электронную конфигурацию $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2$.

б) Электронная конфигурация имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$.

в) Электронная конфигурация: $1\sigma_u^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$.

г) Электронная конфигурация: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^3$.

3.14 Структуры Льюиса для трех частиц показаны ниже:



а) Электронная конфигурация этой двухатомной молекулы имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$. Связывающие молекулярные орбитали — $1\sigma_g$, $3\sigma_g$ и $1\pi_u$, разрыхляющие — $2\sigma_u$ и $2\pi_g$. Следовательно, порядок связи равен $(1/2) \cdot ((2 + 4 + 2) - (2 + 2)) = 2$, что согласуется с двойной связью в структуре Льюиса.

б) В этом случае электронная конфигурация $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^4$. Связывающие и разрыхляющие орбитали те же, что и в предыдущем случае (S_2). Следовательно, порядок связи равен $(1/2) \cdot ((2 + 4 + 2) - (2 + 4)) = 1$, что совпадает с одинарной связью в структуре Льюиса.

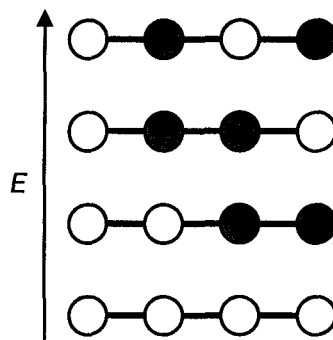
в) Электронная конфигурация NO^- : $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^2$ (такая же, как для S_2). Таким образом, порядок связи для NO^- равен 2, как и для S_2 , что согласуется со структурой Льюиса.

3.15 а) Электронная конфигурация для O_2 имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$. Две $2\pi_g$ -орбитали разрыхляющие, поэтому при удалении электронов с $2\pi_g$ -орбитали порядок связи кислород – кислород увеличивается с 2 до 2,5. Поскольку связь в O_2^+ становится более прочной, она должна быть короче.

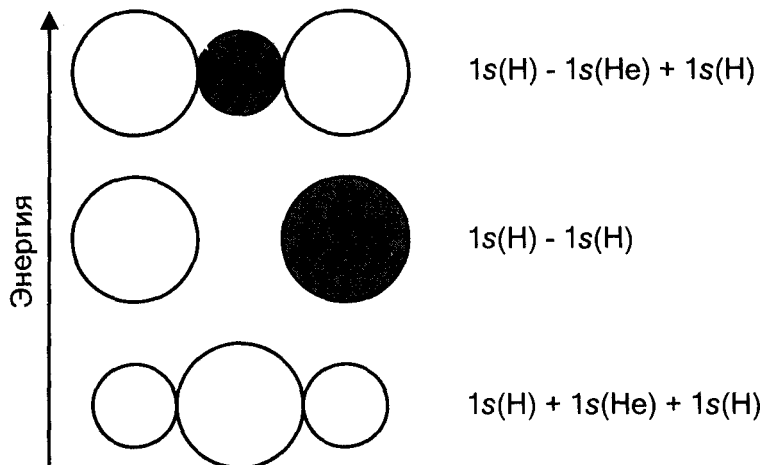
б) Электронная конфигурация для N_2 имеет вид $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$. Дополнительный электрон должен размещаться на разрыхляющей $2\pi_g$ -орбитали (см. рис. 3.17 и 3.18). В результате порядок связи азот – азот уменьшится с 3 до 2,5. Следовательно, связь в N_2^- менее прочная и более длинная, чем в N_2 .

в) Конфигурация молекулы NO или $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 2\pi_g^2$, или $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^2$. Удаление электрона с разрыхляющей $2\pi_g$ -орбитали увеличит порядок связи с 2,5 до 3. Таким образом, связь в ионе NO^+ прочнее и короче, чем в молекуле NO . Отметим, что частицы NO^+ и N_2 изоэлектронны.

3.16 Четыре атомные орбитали могут дать четыре независимые линейные комбинации. Четыре комбинации для гипотетической линейной молекулы H_4 показаны на рисунке справа в порядке возрастания энергии. Наиболее устойчивая орбиталь не имеет узлов (т.е. электроны на этой орбитали не вытесняются из межъядерного пространства), следующая по энергии орбиталь имеет только один узел, а высшая по энергии орбиталь имеет три узла (узлы между всеми атомами H).



- 3.17 По аналогии с линейной частицей H_3 , три атома $[\text{HHeH}]^{2+}$ образуют три молекулярные орбитали: одну связывающую, одну несвязывающую и одну разрыхляющую. Они показаны ниже.

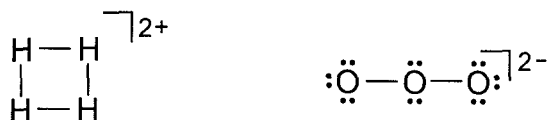


Волновые функции (без нормирующих множителей) также приведены на рисунке. Следует считать, что He более электроотрицательный элемент, чем H, потому что энергия ионизации He почти вдвое больше энергии ионизации H. Следовательно, связывающая молекулярная орбиталь имеет больший коэффициент (большой кружок) для He, чем для H, а разрыхляющая МО — больший коэффициент для H, чем для He. Связывающая МО показана как низшая по энергии орбиталь, так как она не имеет узлов. Несвязывающая и разрыхляющая орбитали выше по энергии, так как имеют один и два узла соответственно. В частице $[\text{HHeH}]^{2+}$ всего два электрона, поэтому заполнена только связывающая орбиталь. Однако частица, вероятно, неустойчива в изолированном состоянии из-за взаимного отталкивания протонов. В растворе она тоже должна быть неустойчива из-за переноса протонов к другим химическим частицам, которые действуют как основания (молекулы растворителя или противоионы). Любое вещество — более сильное основание, чем гелий.

- 3.18 Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей NH_3 представлена на рис. 3.33. Согласно интерпретации, данной в тексте, молекулярная $2a_1$ -орбиталь практически несвязывающая, поэтому электронная конфигурация $1a_1^2 1e^4 2a_1^2$ приводит только к трем связям ($((2 + 4)/2 = 3)$). Поскольку присутствуют три связи N—H, средний порядок каждой из них равен 1 ($3/3 = 1$).
- 3.19 Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей гексафторида серы показана на рис. 3.34. Несвязывающие ВЗМО (e -орбитали) представляют собой симметризованные атомные орбитали фтора и не содержат вклад от атомных орбиталей серы. Вклад атом-

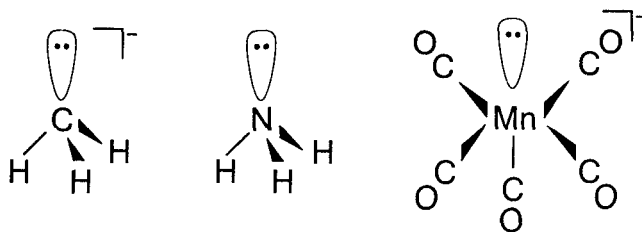
ных орбиталей серы возможен только в связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. С другой стороны, молекулярные разрыхляющие t -орбитали обладают одновременно свойствами атомных орбиталей серы и фтора. Поскольку сера менее электроотрицательна, чем фтор, ее валентные атомные орбитали выше по энергии, чем валентные атомные орбитали фтора (из которых образуются симметризованные t -комбинации). Таким образом, связывающие t -орбитали лежат ближе по энергии к t -комбинациям атомов F и, следовательно, по характеру больше похожи на орбитали фтора; разрыхляющие t -орбитали (НСМО) по энергии ближе к атомным $3p$ -орбиталям серы и, следовательно, по характеру больше похожи на орбитали серы.

- 3.20 а) Квадратное расположение четырех атомов водорода показано на рисунке. Ясно, что каждая линия, соединяющая два атома, не является $(2s-2e)$ -связью, потому что в этом молекулярном ионе всего два электрона. Это гипотетический пример $(4s-2e)$ -связи. Для этой частицы невозможно изобразить структуру Льюиса. Ее существование маловероятно, она должна быть нестабильна по отношению к двум отдельным двухатомным частицам H_2^+ с $(2s-1e)$ -связями.



б) Структура Льюиса для этого 20-электронного иона показана на рисунке. Таким образом, он является электроноизбыточным и должен быть вполне устойчив.

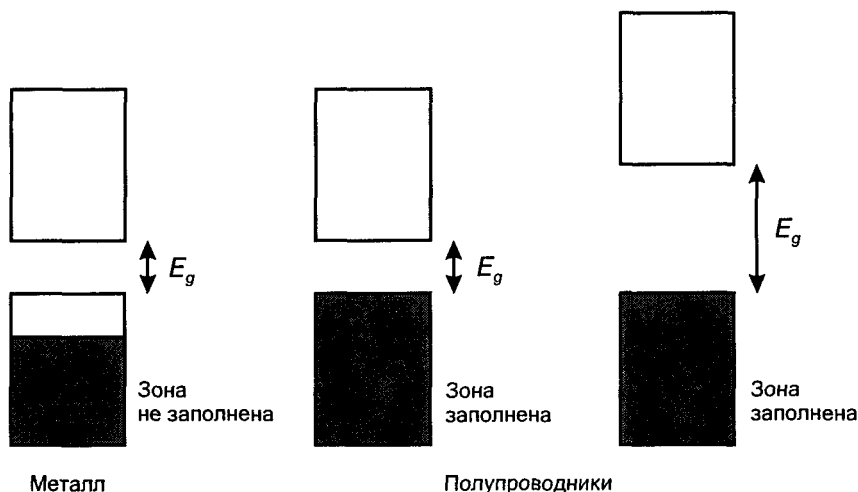
- 3.21 а) Фрагмент CH_3^- имеет пирамидальное строение с одной неподеленной парой электронов на атоме С. Аммиак NH_3 имеет то же самое молекулярное и электронное строение (см. ниже) и, следовательно, изолюбален CH_3^- .



б) Атом О имеет шесть валентных электронов, в основном состоянии четыре из них спаренные и два неспаренных на разных p -орбиталях. В возбужденном состоянии атом О содержит три пары электронов на трех орбиталях и одну свободную орбиталь. В этом состоянии атом О изолюбален фрагменту BH_3 .

в) Фрагмент $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ содержит намного больше валентных электронов, чем любой фрагмент NH_n . Тем не менее, этот металлокарбонильный фрагмент имеет одну электронную пару на атоме Mn и, следовательно, изообален NH_3 (см. рисунок).

3.22 а) Зонные структуры для металла и двух типов полупроводников показаны ниже:



Для полупроводников очень важной характеристикой является ширина запрещенной зоны E_g . У полупроводника слева E_g по величине близка $RT_{\text{комн}}$, его электропроводность намного выше, чем у полупроводника справа, для которого $E_g \gg RT_{\text{комн}}$.

б) Электропроводность металла уменьшается при повышении температуры. Причина в том, что при повышении температуры усиливаются колебания кристаллической решетки, что затрудняет свободное перемещение электронов через твердое вещество. Напротив, электропроводность полупроводников растет при повышении температуры. Это связано с увеличением тепловой энергии электронов в твердом веществе при повышении температуры. Таким образом, большее число электронов, находящихся в заполненной валентной зоне, способны переместиться в свободную зону проводимости, что намного превышает влияние колебаний решетки. Следовательно, при повышении температуры в полупроводнике присутствует большее число носителей заряда и проводимость увеличивается. В пределах широкого температурного интервала термическое возбуждение электронов имеет большее влияние на электропроводность, чем колебания решетки, которые уменьшают электропроводность.

в) Электропроводность изолятора чрезвычайно мала, но она увеличивается при повышении температуры. Следовательно, невозможно установить различие между изолятором и полупроводником на основе температурной зависимости их электропроводности. В действительности

оба типа материалов можно рассматривать как полупроводники. Они соответствуют двум различным ситуациям, приведенным на рисунке сверху (изолятор имеет $E_g \gg RT_{\text{комн}}$).

- 3.23** а) У германия четыре валентных электрона, у мышьяка — пять. Следовательно, каждый атом As, замещающий атом Ge, добавляет электрон в решетку, таким образом, легированный материал является полупроводником *n*-типа.
 б) У галлия три валентных электрона (на один меньше, чем у Ge). Таким образом, каждый атом Ga, замещающий атом Ge, удаляет электрон из решетки, следовательно, легированный материал является полупроводником *p*-типа.
 в) И кремний, и германий имеют по четыре валентных электрона, следовательно, замещение Ge на Si не приводит к изменению общего числа электронов в решетке. Таким образом, легированный материал не относится к полупроводникам *n*- или *p*-типа. Эта легирующая добавка мало влияет на германий.
- 3.24** Ширина запрещенной зоны равна изменению энергии ΔE , которое эквивалентно фотону излучения с длиной волны 350 нм или меньше. Таким образом,

$$E_g = \Delta E = h\nu = hc/\lambda = (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \times \\ \times (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}) / (350 \cdot 10^{-9} \text{ м})$$

$$E_g = 5,68 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 3,55 \text{ эВ} \quad (1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж})$$

- 3.25** У титана(IV) нет валентных электронов, а у Ti(III) есть один, т.е. каждый ион Ti^{3+} , замещающий ион Ti^{4+} , добавляет один электрон в решетку; следовательно, легированный материал является полупроводником *n*-типа. В общем случае легирование материала ионами более низких степеней окисления приводит к полупроводникам *n*-типа, а ионами более высоких степеней окисления — к полупроводникам *p*-типа.
- 3.26** Селен — электроотрицательный элемент (подобно мышьяку) и замещает мышьяк в соединении GaAs. Поскольку у селена на один электрон больше, чем у мышьяка (6 вместо 5), каждый атом Se добавляет электрон в решетку, что приводит к полупроводнику *n*-типа.
- 3.27** Как и в упражнении 3.24, ширина запрещенной зоны (в данном случае 2,4 эВ) равна изменению энергии, эквивалентному фотону излучения с длиной волны λ или меньше. Таким образом,

$$E_g = \Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\lambda = hc/E_g = (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \cdot (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}) \div \\ \div (2,4 \text{ эВ}) \cdot (1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ})$$

$$\lambda = 5,18 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 518 \text{ нм}$$

Следовательно, излучение с длиной волны 518 нм *или меньше* способно возбуждать электрон из валентной зоны в зону проводимости. Излучение с длиной волны 518 нм обладает как раз достаточной энергией, чтобы преодолеть запрещенную зону, а энергия излучения с меньшей длиной волны избыточна для этого процесса.

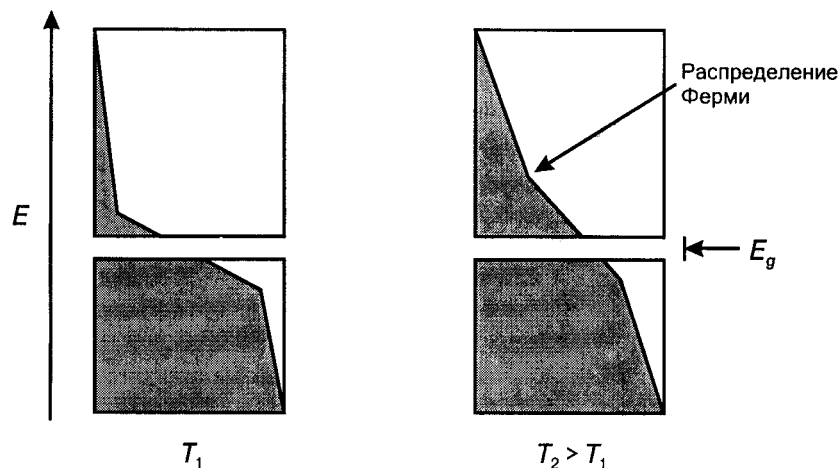
3.28 Из разд. 3.15 «Полупроводники» известно, что температурная зависимость электропроводности полупроводников описывается уравнением, подобным уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{E_a/kT}, \quad \text{где } E_a \approx (1/2)E_g$$

Следовательно:

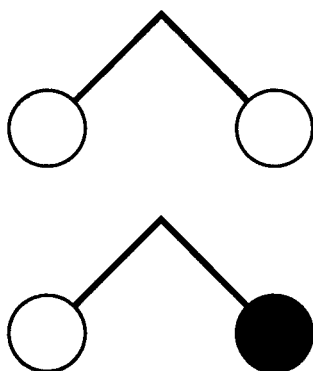
$$\begin{aligned} \sigma(373 \text{ K})/\sigma(273 \text{ K}) &= e^{-(E_a/k)((1/373)-(1/273))} = \\ &= \exp(-(1,12 \text{ эВ})/2)(1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}) \times \\ &\quad \times (-9,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})/(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К})) \\ \sigma(373 \text{ K})/\sigma(273 \text{ K}) &= e^{6,38} = 590 \end{aligned}$$

Таким образом, электропроводность кремния возрастает в 590 раз в интервале температур от 0°C до 100°C. Зонная структура, приведенная ниже, иллюстрирует эту закономерность для собственных полупроводников (граница между окрашенными и светлыми областями должна быть плавной кривой, а не прямыми линиями). При температуре T_1 небольшое число носителей заряда переносится из валентной зоны в зону проводимости, но при более высокой температуре T_2 возбуждается большее число носителей заряда и электропроводность возрастает.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Изобразите структуры Льюиса для PF_2^- , PF_2^+ , PF_4^- и PF_4^+ .
- 2 а) Напишите резонансные структуры с центральным атомом серы для тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. б) Определите, какие структуры более значимы, а какие менее вероятны.
- 3 а) Напишите структуры Льюиса для ClNO (центральный атом N). б) Каковы степени окисления и формальные заряды для этих трех атомов?
- 4 Сравните изменения энтальпии в реакциях этилена C_2H_4 с каждым из галогенов — F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 . Дайте объяснения наблюдаемым закономерностям.
- 5 Используя диаграммы молекулярных орбиталей, определите, сколько неспаренных электронов содержится в следующих частицах и в какой из них наиболее прочная связь: CN , CN^+ , CN^- .
- 6 а) Используя диаграмму молекулярных орбиталей, установите средний порядок связей сера — фтор в SF_6 . б) Как меняется порядок связи при окислении или восстановлении SF_6 с образованием SF_6^+ или SF_6^- соответственно?
- 7 Классифицируйте следующие частицы на “электроноточные”, электроноизбыточные и электронодефицитные: Si_2H_6 , Al_2H_6 , линейная Na_3^+ и линейная Cl_3^- ?
- 8 Изобразите три отдельные диаграммы зонной структуры для а) металла, б) собственного полупроводника, в) полупроводника p -типа. Отметьте запрещенные зоны и уровни Ферми на всех трех диаграммах.
- 9 Длина волны, соответствующая максимальной интенсивности в солнечном спектре, составляет приблизительно 550 нм. Какой ширине запрещенной зоны это соответствует?
- 10 Какой эффект оказывает на запрещенную зону собственного полупроводника увеличение давления? Ответ поясните.

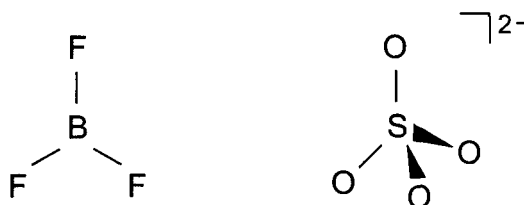


На рисунке слева показаны две линейные комбинации, которые образуют $1s$ -орбитали атомов Н в H_2O . Белые кружки соответствуют знаку “+”, серый — знаку “-”. Эти симметризованные орбитали обозначаются a_1 (верхняя) и b_2 (нижняя). Молекулярные орбитали H_2O образуются из линейных комбинаций этих орбиталей с атомными орбиталями кислорода с симметрией A_1 и B_2 .

ВОПРОСЫ

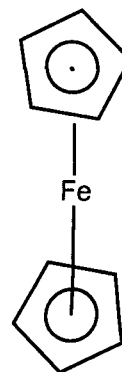
- В4.1** Направление каждой связи N—H соответствует оси C_3 для этого иона, поэтому всего четыре оси. Поскольку для данной оси C_3 три других атома Н связаны поворотами на 120° или 240° , все четыре атома Н в ионе аммония симметрически связаны.
- В4.2 а)** Все молекулы обладают тождественной операцией E . Поскольку молекула BF_3 плоская треугольная, она обладает осью вращения третьего порядка (C_3) и плоскостью симметрии, совпадающей с плоскостью молекулы (σ_h , потому что она перпендикулярна оси C_3 — “главной” оси). Присутствуют также три оси вращения второго порядка (C_2), которые совпадают с векторами связей В—F, и три плоскости симметрии, расположенные по связям В—F перпендикулярно плоскости σ_h (эти плоскости симметрии обозначают σ_v , потому что они параллельны главной оси). Набор элементов симметрии ($E, C_3, 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v$) соответствует группе D_{3h} . Из табл. 4.2 следует, что точечная группа D_{3h} содержит также зеркально-поворотные оси S_3 . Однако во многих случаях нет необходимости определять полный набор элементов симметрии для однозначного определения точечной группы молекулы или иона. Дей-

ствительно, если использовать для определения точечной группы симметрии BF_3 схему, показанную на рис. 4.9, выясняется, что еще меньший набор элементов симметрии (C_3 , $3C_2$, σ_h) однозначно определяет группу D_{3h} .



б) Использование схемы, приведенной на рис. 4.9, обычно дает наиболее простой путь для установления точечной группы молекулы или иона. Сульфат-ион 1) нелинеен, 2) обладает четырьмя осями вращения 3-го порядка (C_3) (подобно иону аммония, см. ответ к В4.1), 3) не имеет центра симметрии. Последовательность “нет, да, нет” на схеме приводит к выводу, что SO_4^{2-} принадлежит точечной группе T_d .

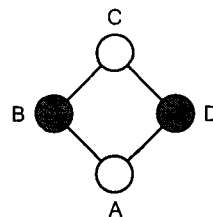
В4.3 Подобно рутеноцену, заторможенная конформация ферроцена имеет ось C_5 , проходящую через центры колец C_5H_5 и атом железа. Присутствуют также пять осей C_2 , которые проходят через атом железа перпендикулярно главной оси C_5 , таким образом, ферроцен принадлежит точечной группе D , в данном случае D_{5d} (отсутствует плоскость σ_h , которой обладает молекула рутеноцена с симметрией D_{5h}). Поскольку заторможенная конформация ферроцена имеет ось C_5 и пять перпендикулярных ей осей C_2 , она неполярна (см. разд. 4,3). Могут возникнуть трудности при определении n осей C_2 в структуре с симметрией D_{nd} . Однако, если нарисовать плоскости зеркального отражения, то оси C_2 лежат между ними. В этом случае одна ось C_2 меняет местами переднюю вершину верхнего кольца с одной из двух “передних” вершин нижнего кольца, в то время как вторая ось C_2 , составляющая угол 36° с первой, меняет местами ту же верхнюю вершину с другой “передней” нижней.



В4.4 Исключая тождественность E , единственный элемент симметрии, которым обладает эта конформация пероксида водорода, — ось C_2 , проходящая через середину связи $\text{O}-\text{O}$ и пересекающая две плоскости $\text{O}-\text{O}-\text{H}$ (они не являются плоскостями симметрии). Следовательно, эта форма H_2O_2 принадлежит точечной группе C_2 и является оптически активной (хиральной), потому что эта группа не содержит осей S_n . Вообще говоря, структуры, которые принадлежат к точечным группам симметрии C_n или D_n , являются хиральными, как и асимметричные молекулы (симметрия C_1).

В4.5 Этот вопрос, заданный для SF_6 , может быть отнесен к любой молекуле с идеальной октаэдрической симметрией, т. е. молекуле, которая принадлежит к точечной группе O_h . Если посмотреть таблицу характеров для этой группы (см. приложение 3), выясняется, что в колонке единичного элемента E стоят характеры 1, 2 и 3. Следовательно, *максимально* возможная степень вырождения орбиталей в SF_6 равна 3 (хотя невырожденные и дважды вырожденные орбитали также присутствуют). Например, атомные валентные p -орбитали серы и молекулярные орбитали, образованные с их участием, в SF_6 трижды вырождены.

В4.6 Для ответа на этот вопрос необходимо принять некоторые условия. Прежде всего, предположить, что заданная комбинация $1s$ -орбиталей атомов H выглядит так, как показано на рисунке. Такое расположение атомов H имеет симметрию D_{4h} . Таблица характеров для этой группы (см. приложение 3) показывает, что здесь присутствует три различных типа осей вращения C_2 (три колонки, обозначенные C_2 , C'_2 и C''_2). Первая ось C_2 совпадает с осью C_4 ; второй тип осей C'_2 представлен двумя осями в плоскости H_4 , не проходящими через атомы H; третий тип осей C''_2 представлен двумя осями в плоскости H_4 , проходящими через противоположные атомы водорода. Можно применить к данной конфигурации операции из всех десяти колонок, чтобы посмотреть, переходит ли она сама в себя (т. е. знаки $+/-$ сохраняются) или меняет знак. Однако возможен и более короткий путь. Отметим, что конфигурация переходит сама в себя при инверсии в центре симметрии. Таким образом, характер этой операции i равен 1. Это означает, что данная конфигурация относится к одному из первых четырех типов симметрии в таблице характеров — A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} или B_{2g} . Отметим также, что для этих четырех случаев тип симметрии однозначно определяется характерами операций в первых пяти колонках, а именно:

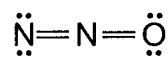


E	C_4	C_2	C'_2	C''_2
1	-1	1	-1	1

Этот набор характеров соответствует типу симметрии B_{2g} .

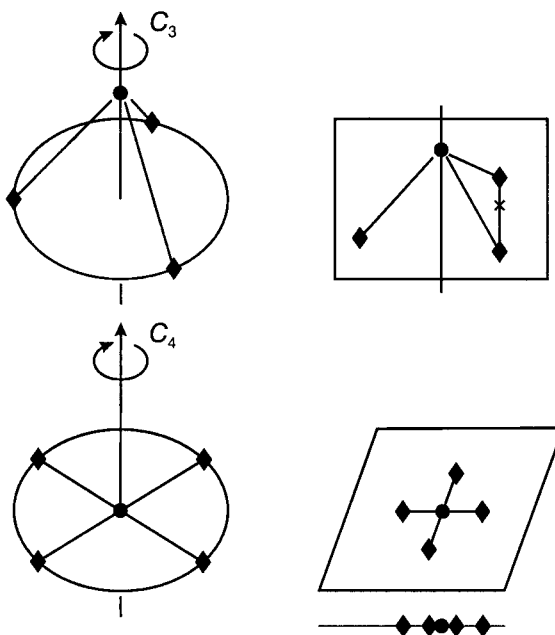
В4.7 Молекула CH_4 имеет симметрию T_d , и данная комбинация $1s$ -орбиталей атомов H также имеет симметрию T_d . В терминах теории групп можно сказать, что комбинация *полносимметричная* (т. е. соответствует симметрии молекулы в целом). Это на самом деле так, потому что под действием операций симметрии группы T_d данная конфигурация орбиталей переходит сама в себя. В каждом случае характер равен 1. Каждая точечная группа имеет одно представление (один ряд в таблице характеров), для которого все характеры равны 1, в точечной группе T_d оно обозначается A_1 (см. приложение 3). Таким образом, данная комбинация $1s$ -орбиталей атомов H относится к типу симметрии A_1 .

- В4.8** Структура Льюиса для N_2O показана справа. Основываясь на этой структуре, можно предсказать, что молекула должна быть линейной. Однако, в отличие от молекулы CO_2 , с которой они изоэлектронны, N_2O не имеет центра симметрии. Следовательно, правило запрета в этом случае неприменимо, и полоса поглощения, активная в ИК спектре, *может быть* также активна и в КР спектре.
- В4.9** Все операции этой группы оставляют векторы смещения неизменными. Следовательно, все операции имеют характер $+1$. Это соответствует первому ряду таблицы характеров группы D_{2h} , т. е. типу симметрии A_g .
- В4.10** Нужно обратиться к таблице характеров группы O_h в приложении 3. К типу симметрии A_{1g} относится функция $x^2 + y^2 + z^2$. Следовательно, колебания этого типа симметрии активны в КР спектрах, но неактивны в ИК спектрах. С другой стороны, к типу симметрии T_{1u} относятся функции x , y или z , поэтому колебания с симметрией T_{1u} активны в ИК спектре. Следовательно, единственное поглощение в ИК для SF_6 возникает от моды T_{1u} , а не A_{1g} .



УПРАЖНЕНИЯ

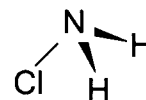
- 4.1** а) На рисунке, приведенном ниже, кружком обозначен атом N в аммиаке, а ромбиками — атомы H. Плоскость зеркального отражения расположена в плоскости страницы и проходит через атом N и левый атом H. Два других водородных атома лежат вне этой плоскости: один над плоскостью страницы, а второй — под ней.



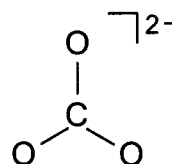
б) На рисунке на предыдущей странице кружком обозначен атом платины в тетрахлороплатинат-анионе, а ромбиками — атомы хлора. Плоскость зеркального отражения расположена в плоскости страницы, на ней размещаются все пять атомов. Эта плоскость также изображена при взгляде сбоку, так что все пять атомов кажутся лежащими на одной линии. Кроме того, есть еще четыре плоскости зеркального отражения, перпендикулярные к описанной выше плоскости.

- 4.2 а) Эта линейная молекула имеет центр инверсии. Для линейных молекул возможны только две точечные группы: $D_{\infty h}$ (имеет i) и $C_{\infty v}$ (не имеет i). Следовательно, CO_2 относится к точечной группе $D_{\infty h}$.
- б) Эта линейная молекула также имеет центр i . Точечная группа $D_{\infty h}$.
- в) Эта молекула не имеет ни i , ни S_4 . Она принадлежит к группе D_{3h} .
- г) Этот ион имеет три различных оси S_4 , которые совпадают с тремя осями C_2 , но не имеет центра i . Точечная группа T_d .

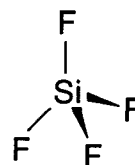
- 4.3 а) Единственный элемент симметрии, которым обладает эта молекула помимо E , — плоскость зеркального отражения, проходящая через атомы N и Cl и по биссектрисе угла HNH. Набор элементов симметрии (E, σ) соответствует точечной группе C_s (нижний индекс происходит от немецкого слова Spiegel — зеркало).



б) Карбонат-анион плоский, поэтому обладает по меньшей мере плоскостью симметрии. Поскольку эта плоскость располагается перпендикулярно главной оси вращения C_3 , она обозначается σ_h . Помимо главной оси присутствуют три оси C_2 , совпадающие со связями C—O. Хотя присутствуют еще и другие плоскости симметрии и зеркально-поворотные оси, набор элементов симметрии ($E, C_3, \sigma_h, 3C_2$) однозначно свидетельствует о точечной группе D_{3h} (CO_3^{2-} имеет ту же симметрию, что и BF_3). Полный набор элементов симметрии таков: $E, C_3, 3C_2, S_3, \sigma_h$, и $3\sigma_v$.



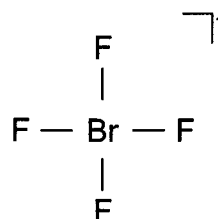
в) Эта молекула имеет четыре оси C_3 , которые располагаются вдоль четырех связей Si—F. Кроме того, присутствуют шесть плоскостей симметрии (они проходят через два атома фтора и атом кремния, число сочетаний из четырех атомов фтора по 2 дает шесть плоскостей). Центр симметрии отсутствует. Таким образом, эту молекулу описывает набор ($E, 4C_3, 6\sigma$, отсутствие i), который соответствует точечной группе T_d . Полный перечень элементов симметрии таков: $E, 4C_3, 3C_2, 3S_4$ и $6\sigma_d$.



г) Молекула синильной кислоты линейна, поэтому относится или к точечной группе $D_{\infty h}$, или к $C_{\infty v}$. Поскольку она не обладает центром симметрии, необходимым для группы $D_{\infty h}$, она принадлежит группе $C_{\infty v}$.

д) Эта молекула не обладает элементами симметрии, кроме единичного E . Таким образом, она асимметрична и принадлежит точечной группе C_1 , наиболее простой из возможных точечных групп.

е) Этот анион — плоский квадрат. Он имеет ось C_4 и четыре оси C_2 , перпендикулярных к ней. Присутствует также плоскость симметрии σ_h . Этому набору элементов симметрии однозначно соответствует точечная группа D_{4h} . Полный перечень элементов симметрии таков: E , C_4 , совпадающая с ней C_2 , четыре перпендикулярных C_2 , S_4 , i , σ_h , $2\sigma_v$ и $2\sigma_d$.



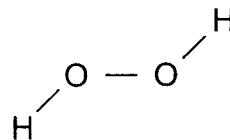
4.4 а) s -Орбиталь, которая имеет форму сферы, обладает бесконечным числом осей C_n , где n может быть любым числом от 1 до ∞ , кроме того, бесконечным числом плоскостей симметрии. Она также имеет центр инверсии i . Сфера имеет высшую из возможных симметрию.

б) Доли p -орбитали со знаками $+$ и $-$ неэквивалентны и, следовательно, не могут меняться местами при действии операций симметрии. Следовательно, p -орбиталь не обладает плоскостью симметрии, перпендикулярной к главной оси орбитали. Однако она обладает бесконечным числом плоскостей симметрии, проходящих через обе доли орбитали и включающих ее главную ось. Кроме того, главная ось является осью C_n , где n может быть любым числом от 1 до ∞ (в теории групп это записывается как ось C_{∞}).

в) Эта орбиталь обладает центром симметрии, действие которого меняет местами две пары долей орбитали со знаками $+$ и $-$. Она также обладает тремя взаимно перпендикулярными осями C_2 , совпадающими с тремя декартовыми осями координат. Кроме того, она обладает тремя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии, одна из которых совпадает с плоскостью xy , а две другие — с плоскостями, повернутыми вокруг оси z на 45° от плоскостей xz и yz .

г) В отличие от p_z -орбитали, d_{z^2} -орбиталь имеет две большие доли со знаком $+$ вдоль главной оси и тороидальную долю (“бублик”) со знаком $-$ вокруг середины. В дополнение к элементам симметрии, присущим p -орбиталям (см. выше) (бесконечное число плоскостей симметрии, проходящих через обе доли и главную ось, и ось C_{∞}), d_{z^2} -орбиталь имеет 1) центр симметрии, 2) плоскость симметрии, перпендикулярную оси C_{∞} , 3) бесконечное число осей C_2 , проходящих через центр орбитали и перпендикулярных оси C_{∞} , 4) ось S_{∞} .

- 4.5 а) Следующие элементы симметрии (независимо друг от друга) указывают, что молекула неполярна: 1) ось C_n и перпендикулярные оси C_2 (т. е. точечная группа D), 2) ось C_n и плоскость σ_h (т. е. точечная группа C_{nh}), 3) центр инверсии i , 4) несколько (более одной) непараллельных осей C_n с $n > 2$. Наборы 1) и 2) обсуждались в учебнике. Примером частицы, имеющей центр симметрии при отсутствии оси C_n и перпендикулярной оси C_2 , служит плоская конформация молекулы H_2O_2 (см. рисунок). Молекула принадлежит точечной группе C_{2h} и неполярна. Набор 4) относится к тетраэдрическим, октаэдрическим и икосаэдрическим частицам. Для этих групп симметрии нет различий между направлениями x , y и z (т. е. x , y и z трижды вырождены).



б) Молекула NH_2Cl не удовлетворяет требованиям ни одного из четырех перечисленных выше критериев, следовательно, она полярна.

Ион CO_3^{2-} относится к точечной группе D_{3h} , поэтому на основании критерия 1) данная частица неполярна.

Молекула SiF_4 относится к точечной группе T_d , таким образом, на основании критерия 4) эта частица неполярна.

Молекула HCN не удовлетворяет ни одному из критериев, перечисленных выше, следовательно, она полярна.

Молекула $SiFClBrI$ также не удовлетворяет ни одному из критериев, перечисленных выше, следовательно, она полярна.

Ион BrF_4^- относится к точечной группе D_{4h} , поэтому на основе критерия 1) эта частица неполярна.

- 4.6 а) Критерием симметрии для проявления оптической активности (хиральности) является отсутствие элементов симметрии S_n . Напомним, что $S_1 = \sigma$ и $S_2 = i$.

б) Молекула NH_2Cl обладает плоскостью симметрии, следовательно, не является хиральной (т. е. она ахиральна).

Карбонат-анион CO_3^{2-} обладает четырьмя разными плоскостями симметрии, таким образом, он ахирален.

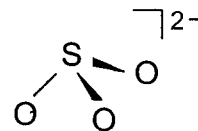
Молекула SiF_4 принадлежит точечной группе T_d и обладает шестью различными плоскостями симметрии, таким образом, она ахиральна. Следует отметить, что тетраэдр также обладает тремя зеркально-поворотными осями S_4 , которые совпадают с осями C_2 .

Поскольку молекула HCN обладает бесконечным числом плоскостей симметрии, она ахиральна.

Молекула $SiFClBrI$ удовлетворяет критериям для оптической активности, приведенным выше, так как не обладает никакими осями S_n (она имеет только C_1 , т. е. является асимметричной, она не обладает никакими элементами симметрии, кроме E).

Ион BrF_4^- (группа D_{4h}) обладает многими осями S_n , включая σ_h , i , $2\sigma_v$, $2\sigma_d$ и S_4 . Следовательно, он ахирален.

- 4.7 а) Используя схему решения, показанную на рис. 4.9, можно найти, что точечная группа этого аниона — C_{3v} (он нелинеен, имеет только одну главную ось вращения C_3 и три плоскости симметрии σ_v).



б) Анализ таблицы характеров группы C_{3v} (приложение 3) показывает, что характеры в колонке под единичным элементом E равны 1 и 2. Следовательно, максимальное вырождение для молекулярных орбиталей этого аниона составляет 2.

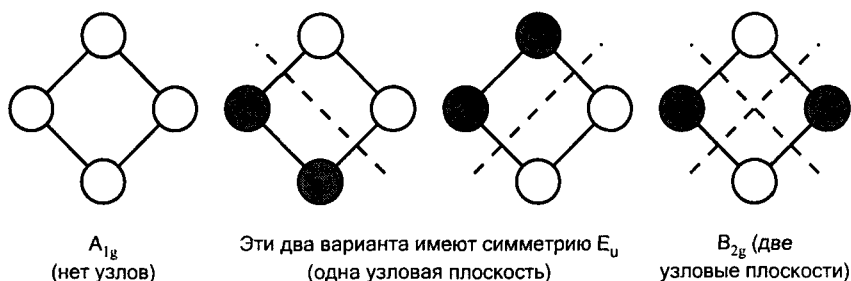
в) В соответствии с таблицей характеров, $3s$ - и $3p_z$ -орбитали атома серы не вырождены (и принадлежат к типу симметрии A_1), а $3p_x$ - и $3p_y$ -орбитали — дважды вырождены (и принадлежат к типу симметрии E). Таким образом, атомные $3p_x$ - и $3p_y$ -орбитали серы могут участвовать в образовании дважды вырожденных молекулярных орбиталей.

- 4.8 а) Как и прежде, для определения точечной группы нужно использовать схему на рис. 4.9. Молекула PF_5 имеет симметрию D_{3h} (тригональная бипирамида, как и PCl_5 (см. табл. 3.7), молекула нелинейная, имеет только одну главную ось вращения C_3 и три оси C_2 , которые перпендикулярны оси C_3 , обладает плоскостью симметрии σ_h).

б) Анализ таблицы характеров группы D_{3h} (приложение 3) показывает, что характеры в колонке E равны 1 и 2. Тогда максимально возможное вырождение для молекулы этой симметрии составляет 2.

в) Атомные $3p_x$ - и $3p_y$ -орбитали фосфора, которые дважды вырождены и относятся к типу симметрии E' , могут участвовать в образовании молекулярных дважды вырожденных орбиталей. Действительно, если они вообще дают вклад в молекулярную орбиталь, то эта орбиталь должна быть дважды вырожденной.

- 4.9 а) Поскольку базисный набор орбиталей атомов Н состоит из четырех $1s$ -орбиталей (по одной на атом), можно построить именно четыре симметризованные комбинации, которые показаны ниже (линии между атомами Н не имеют особого смысла):



- б) Комплекс MH_4L_2 имеет симметрию D_{4h} (единственная ось C_4 , четыре перпендикулярные ей оси C_2 , плоскость симметрии σ_h). Чтобы вспомнить, как определять тип симметрии орбитали, см. вопрос В4.7. Узловые плоскости на приведенных выше рисунках обозначены пунктирными линиями. Типы симметрии обозначают прямыми пропис-

ными буквами, а соответствующие орбитали — строчными буквами курсивом. Так, орбиталь, относящаяся к типу симметрии A_{1g} , обозначается a_{1g} -орбиталь (ее также называют полносимметричной орбиталью). Следует также отметить, что узловые плоскости e_u -орбиталей взаимно перпендикулярны: это необходимое требование для независимых функций. Четвертая орбиталь относится к типу симметрии B_{2g} , если оси x и y выбраны вдоль узловых плоскостей. Если направить оси x и y по биссектрисам между узловыми плоскостями, то орбиталь будет иметь симметрию B_{1g} .

в) Анализ таблицы характеров группы D_{4h} (приложение 3) показывает, что d_{z^2} -орбиталь имеет симметрию A_{1g} , поэтому она может образовывать молекулярные орбитали с первой симметризованной комбинацией орбиталей атомов Н. d -Орбиталей с симметрией E_u нет, таким образом, не могут быть образованы МО с использованием e_u -комбинации атомов Н и d -орбиталей металла. Наконец, так как d_{xy} -орбиталь имеет симметрию B_{2g} , она может образовать МО с четвертой симметризованной комбинацией атомных орбиталей Н.

- 4.10 а) Плоское треугольное строение SO_3 показано на рисунке в ответе к упражнению 3.5,а. Если считать ось C_3 осью z , то каждый из четырех атомов имеет две независимые координаты в плоскости xy и, следовательно, два независимых смещения (вдоль осей x и y). Произведение (4 атома)·(2 моды смещения на атом) дают 8 мод смещения, но не все из них являются колебательными. Присутствуют две трансляционные моды в плоскости атомов, по одной вдоль осей x и y . Имеется также одна вращательная мода вокруг оси z . Следовательно, если вычесть 3 неколебательные моды из общего числа 8, то получится 5 колебательных мод в плоскости ядер.

б) Для ответа на этот вопрос можно использовать предыдущий ответ (пункт а). Поскольку в молекуле четыре атома, она имеет $3 \cdot (4) - 6 = 6$ колебательных мод. Уже выяснено, что 5 колебаний происходят в плоскости атомов SO_3 , следовательно, существует только одна колебательная мода, перпендикулярная плоскости молекулы.

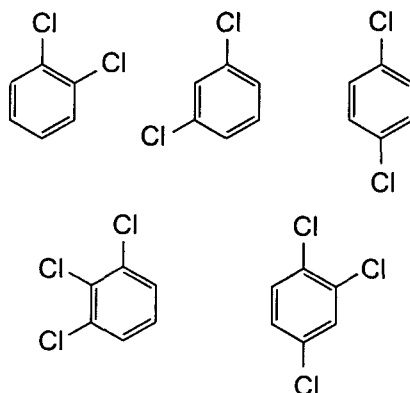
- 4.11 а) Поскольку молекула SF_6 имеет центр симметрии, применимо правило взаимного исключения. Следовательно, не может быть колебаний, одновременно активных в ИК и КР спектрах. Беглый взгляд на таблицу характеров группы O_h в приложении 3 подтверждает, что функции x , y и z (требуемые для активности в ИК) относятся к типу симметрии T_{1u} , а все бинарные произведения функций, такие как x^2 , xy и т. д. (требуемые для активности в КР), имеют другие типы симметрии.

б) Молекула BF_3 не имеет центра симметрии. Следовательно, возможно, что некоторые колебания будут одновременно активны и в ИК, и в КР спектрах. Следует посмотреть таблицу характеров группы D_{3h} в приложении 3. Отметим, что пары функций (x, y) и $(x^2 - y^2, xy)$ относятся к типу симметрии E' . Следовательно, любое колебание с симметрией E' будет наблюдаться и в ИК, и в КР спектрах.

- 4.12 Следует посмотреть таблицу характеров группы C_{6v} в приложении 3. Если колебания неактивны и в ИК, и в КР спектрах, тогда тип симметрии этих колебаний должен отличаться от типов симметрии для функций x , y и z (требуемых для активности в ИК) и всех функций бинарных произведений, таких как x^2 , xy и т.д. (требуемых для активности в КР). Этому критерию удовлетворяют типы симметрии A_2 , B_1 и B_2 . Следовательно, никакие колебания с симметрией A_2 , B_1 или B_2 в молекулах с симметрией C_{6v} не наблюдаются ни в ИК, ни в КР спектрах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

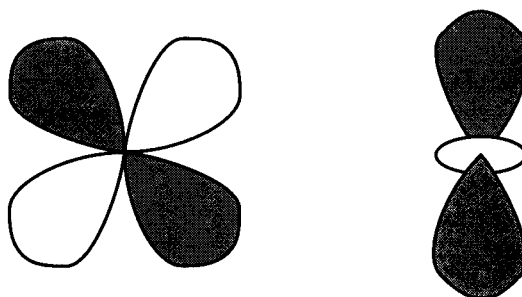
- 1 Определите точечную группу симметрии частиц PF_2^- , PF_2^+ , PF_4^- , PF_4^+ , $S_2O_3^{2-}$ (центральный атом S) и $ClNO$ (центральный атом N).
- 2 Определите точечную группу симметрии молекул *o*-дихлорбензола, *m*-дихлорбензола, *p*-дихлорбензола, 1,2,3-трихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола.



- 3 а) Определите точечную группу симметрии для теннисного мячика, учитывая его полосы. б) Определите формулу и строение углеводорода, содержащего только три углеродных атома, которые имеют одинаковую симметрию.
- 4 Обычно, но не всегда молекулы с вырожденными молекулярными орбиталями обладают по меньшей мере одной осью C_3 или осью C_n более высокого порядка. Посмотрите приложение 3 и найдите точечную группу с дважды вырожденными типами симметрии, но без осей C_3 или C_n , где $n > 3$. Основываясь на вашем "открытии", сформулируйте более строгое «правило» вместо первого предложения этого вопроса.
- 5 Сколькими плоскостями симметрии обладает тетраэдр? Сколько их у октаэдра? Подсказка: используйте трехмерные модели, с их помощью легче находить элементы симметрии.

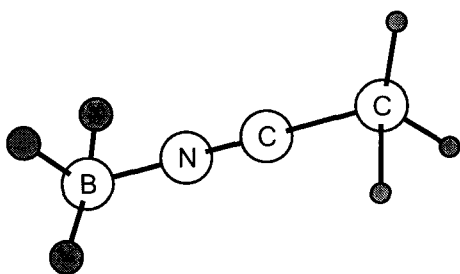


- 6 Найдите все элементы симметрии для молекул BF_3 , PF_3 и ClF_3 .
- 7 Используя критерии симметрии, определите, будут ли следующие молекулы полярны: BF_3 , PF_3 , ClF_3 , SO_2Cl_2 , *цис*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.
- 8 а) Какие пять форм математических обозначений приняты для d -орбиталей? Нарисуйте все пять, обозначьте соответствующие оси.
б) Не заглядывая в приложение 3, определите тип симметрии каждой орбитали в точечной группе D_2 . Таблица характеров группы D_2 приведена ниже.



D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
A_1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1

- 9 Недавно был получен ион XeF_5^- и было установлено, что он обладает геометрией плоского пятиугольника (это первый пример такого строения). а) Сколько колебательных мод в плоскости ядер имеет этот ион? б) Сколько колебательных мод, перпендикулярных плоскости ядер, имеет этот ион?
- 10 К каким типам симметрии относятся колебательные моды иона XeF_5^- , которые а) активны только в ИК спектрах, б) активны только в КР спектрах, в) активны и в ИК, и КР спектрах.

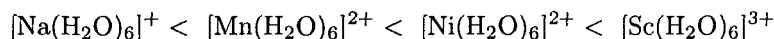


Простой комплекс кислота Льюиса — основание Льюиса, образующийся при смешении кислоты Льюиса BF_3 с основанием Льюиса CH_3CN . В этом комплексе кислота Льюиса меняет строение с плоского на пирамидальное, в то время как строение основания Льюиса практически не меняется.

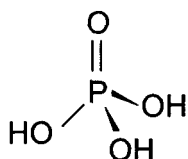
ВОПРОСЫ

- В5.1** а) Соединение HNO_3 *передает протон* воде, поэтому оно является кислотой. Нитрат-ион — ее сопряженное основание. В этой реакции H_2O присоединяет протон, поэтому она основание. Ион гидроксония H_3O^+ — его сопряженная кислота.
- б) Карбонат-ион присоединяет протон от воды, поэтому, он основание. Гидрокарбонат-ион (или бикарбонат) — его сопряженная кислота. В этой реакции вода отдает протон и выступает в роли кислоты. Гидроксид-ион — ее сопряженное основание.
- в) Аммиак присоединяет протон от сероводорода и является основанием. Ион аммония NH_4^+ — его сопряженная кислота. Поскольку сероводород отдает протон, он является кислотой, а HS^- — ее сопряженное основание.
- В5.2** Поскольку сила аквакислот увеличивается с ростом электростатического параметра $\xi = z^2/(r + d)$, самая сильная кислота должна иметь наибольший заряд, по крайней мере в группе кислот, для которых $r + d$ меняется незначительно. Тогда $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ с минимальным зарядом — самая слабая из четырех аквакислот, а $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с максимальным зарядом — самая сильная. Остающиеся две аквакислоты имеют одинаковый заряд, тогда меньшему значению радиуса r отвечает мень-

шее значение $r + d$ и, следовательно, бóльшая кислотность. Поскольку Ni^{2+} имеет бóльший $Z_{\text{эфф}}$, чем Mn^{2+} , его радиус меньше, поэтому $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ более сильная кислота, чем $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Порядок увеличения кислотности такой:



- В5.3** а) Первое правило Полинга для предсказания pK_a моноядерных оксокислот состоит в том, что $pK_a \approx 8 - 5p$ (где p — число оксогрупп у центрального атома).



Поскольку $p = 1$, предсказываемое значение pK_a для H_3PO_4 составляет $8 - (5 \cdot 1) = 3$. Экспериментальное значение дано в табл. 5.2 и составляет 2,1.

- б) Второе правило Полинга для предсказания pK_a моноядерных оксокислот состоит в том, что последовательные значения pK_a для многоосновных кислот увеличиваются на пять единиц для каждого последовательного отщепления протона. Так как $pK_a(1)$ для H_3PO_4 была предсказана равной 3 (см. выше), следующее значение pK_a для H_2PO_4^- , которое является $pK_a(2)$ для H_3PO_4 , составляет $3 + 5 = 8$. Реальное значение, приведенное в табл. 5.2, составляет 7,4.

в) Значение pK_a для HPO_4^{2-} — это $pK_a(3)$ для H_3PO_4 , тогда предсказываемое значение составляет $3 + (2 \cdot 5) = 13$. Реальное значение, приведенное в табл. 5.2, составляет 12,7.

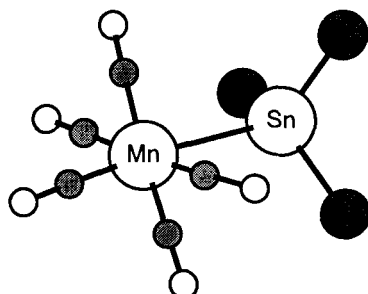
- В5.4** В соответствии с рис. 5.5 Ti(IV) амфотерен. Обработка водных растворов, содержащих ионы Ti(IV) , аммиаком приводит к осаждению TiO_2 , но дальнейшая обработка NaOH приводит к растворению TiO_2 .

- В5.5** Основное правило, которое часто, хотя и не всегда выполняется, состоит в том, что отрицательно заряженные ионы являются основаниями Льюиса, а положительно заряженные ионы — кислотами Льюиса. Это правило хорошо работает для трех реакций из этого вопроса. Однако надо учитывать, что заряженная частица может не быть ни кислотой, ни основанием, так же как электронейтральная частица может не быть ни кислотой, ни основанием.

а) Кислота FeCl_3 образует комплекс $[\text{FeCl}_4]^-$ с основанием Cl^- .

б) Кислота I_2 образует комплекс I_3^- с основанием I^- .

в) Кислота $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ вытесняется из комплекса с основанием Cl^- основанием $[\text{SnCl}_3]^-$, при этом образуется новый комплекс $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3$.

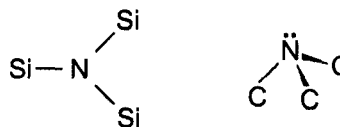


Молекула $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{SnCl}_3$ — комплекс из частиц $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ и $[\text{SnCl}_3]^-$. Атомы С лигандов CO связаны с атомом Mn. Атомы O — светлые кружочки.

В последней реакции оба основания Льюиса — частицы, которые устойчивы независимо от того, являются ли они частью кислотно-основного комплекса или нет. Это же верно для большинства, но не для всех кислот Льюиса. В этом случае кислота Льюиса не является устойчивой частицей, которая может существовать независимо. Это значит, что катион $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ не может быть выделен в виде простой соли, а только как комплекс. Более привычным примером кислоты Льюиса, которая не может независимо существовать в растворе или в твердом состоянии, является протон, или ион водорода H^+ . Напомним, что свободный протон всегда присоединяется к молекуле растворителя или другому основанию.

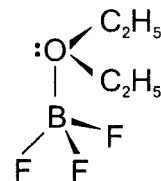
- В5.6** Если неподеленная пара атома N в $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ делокализована между тремя атомами Si, она не может оказывать своего обычного стерического влияния в соответствии с концепцией ОЭПВО. Следовательно, геометрическое окружение атома N в $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ треугольное, а в случае атома азота в $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ — тригонально-пирамидальное.

Структуры $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ и $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ без атомов водорода.



- В5.7** Основаниями в алюмосиликатных минералах являются жесткие силикатные оксоанионы, в то время как основанием в сульфидных минералах выступает мягкое основание S^{2-} . Таким образом, жесткие катионы металлов находятся в алюмосиликатных минералах, а мягкие — в сульфидах. Из заданного перечня металлов Rb, Cr и Sr являются жесткими и встречаются в алюмосиликатах. Рубидий — щелочной металл, стронций — щелочноземельный, они все жесткие. Хром находится в начале d -блока, такие металлы также являются жесткими. Ионы металлов Cd, Pb и Pd — мягкие, они встречаются в сульфидах. Свинец — тяжелый металл p -блока; такие элементы являются мягкими. Кадмий и палладий находятся в конце второго ряда металлов d -блока. Вместе с d -металлами 6-го периода они относятся к мягким.

- В5.8** Атом О эфира образует дативную связь с атомом бора в BF_3 . Окружение атома В изменится с треугольного в BF_3 на тетраэдрическое в $\text{F}_3\text{B}-\text{OEt}_2$. Структура комплекса показана справа.



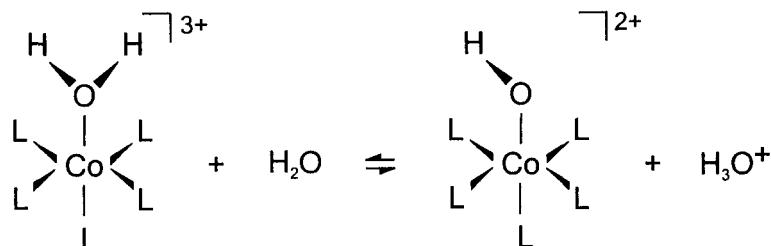
УПРАЖНЕНИЯ

- 5.1** См. диаграмму, приведенную ниже. Если не получается записать *s*- и *p*-блоки по памяти, следует потратить время на изучение этой части периодической таблицы. Эти знания впоследствии позволят объединить многие химические данные в логическую картину закономерностей.

Li	Be	B	C	N		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		

Элементы, которые образуют основные оксиды, указаны обычным шрифтом; элементы, образующие кислотные оксиды, выделены контуром, элементы, образующие амфотерные оксиды, — жирным шрифтом. Отметим диагональную область от левого верхнего угла до правого нижнего, в которой расположены элементы, образующие амфотерные оксиды. Элементы Ge, Sn, Pb, As, Sb и Bi образуют амфотерные оксиды только в низшей степени окисления (II для Ge, Sn и Pb; III для As, Sb и Bi). В высших степенях окисления (IV для Ge, Sn и Pb; V для As, Sb и Bi) они образуют кислотные оксиды.

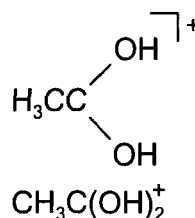
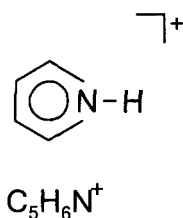
- 5.2** а) Сопряженное основание — это частица, содержащая на один протон меньше, чем исходная кислота. Следовательно, сопряженным основанием в этом случае является комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]^{2+}$, показанный на схеме ($\text{L} = \text{NH}_3$).



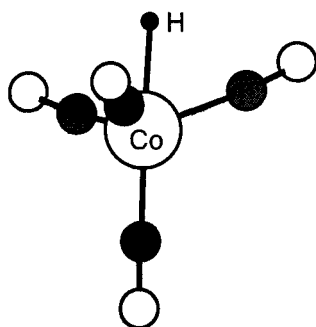
- б) Сопряженное основание — SO_4^{2-} .
 в) Сопряженное основание — CH_3O^- .
 г) Сопряженное основание — HPO_4^{2-} .
 д) Сопряженное основание — $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$.
 е) Сопряженное основание — S^{2-} .

5.3

а) Сопряженная кислота — это частица, содержащая на один протон больше, чем исходное основание. Следовательно, сопряженной кислотой в этом случае является ион пиридиния $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$, показанный ниже.



- б) Сопряженная кислота — H_2PO_4^- .
 в) Сопряженная кислота — OH^- .
 г) Сопряженная кислота — ион $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$, показанный выше.
 д) Сопряженная кислота — комплекс $\text{HCo}(\text{CO})_4$, показанный ниже.



Молекула $\text{HCo}(\text{CO})_4$ — сопряженная кислота для тетраэдрического аниона $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Атомы С лигандов СО связаны с атомом Со. Атомы кислорода — белые кружочки.

- е) Сопряженная кислота — HCN .

5.4

Для ответа на этот вопрос следует использовать табл. 5.1. Частица, которая имеет наибольшее сродство к протону, является наиболее сильным основанием, а его сопряженная кислота — наиболее слабой кислотой. Наиболее слабая кислота имеет наименьшее значение K_a (или наибольшее положительное значение $\text{p}K_a$). Табл. 5.1 показывает, что

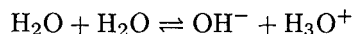
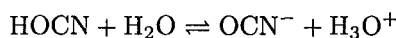
HI — более сильная кислота, чем HF, а последняя сильнее, чем H₂S, поэтому по сродству к протону $I^- < F^- < HS^-$. Поскольку NH₃ — очень слабая кислота, ион NH₂⁻ должен быть очень сильным основанием. Следовательно, окончательный ряд по сродству к протону таков: $I^- < F^- < HS^- < NH_2^-$.

- 5.5 а) Выражение “изучить экспериментально” подразумевает, что указанные основания существуют в воде (т. е. не полностью протонированы до своих сопряженных кислот) и что эти основания могут быть частично протонированы (т. е. они не так слабы, чтобы наиболее сильная возможная в воде кислота H₃O⁺ не могла привести к образованию измеряемого количества сопряженной кислоты). По этим критериям возможно прямое измерение силы основания CO₃²⁻, потому что равновесию $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ соответствуют измеряемые количества реагентов и продуктов. С другой стороны, основание O²⁻ полностью протонируется в воде, образуя OH⁻, поэтому оксид-ион слишком сильное основание, чтобы исследовать его в воде. Основания ClO₄⁻ и NO₃⁻ являются сопряженными основаниями очень сильных кислот, которые полностью депротонированы в воде. Следовательно, из-за невозможности существования протонированных форм перхлорат- или нитрат-ионов в воде они являются слишком слабыми основаниями для экспериментальных исследований.
- б) Наиболее сильное основание, возможное в жидкой серной кислоте, — ион HSO₄⁻. Однако он не слишком сильное основание для экспериментального изучения, так как может протонироваться кислотами. Нитрат-ион — более слабое основание, чем HSO₄⁻, поскольку его сопряженная кислота HNO₃ сильнее, чем H₂SO₄. Однако нитрат-ион не настолько слабое основание, чтобы он не мог быть протонирован в серной кислоте, поэтому прямое измерение силы основания NO₃⁻ возможно. С другой стороны, ион ClO₄⁻ — сопряженное основание одной из сильнейших кислот, его невозможно протонировать в серной кислоте и, следовательно, нельзя изучить.
- 5.6 Для ответа на этот вопрос необходимо сравнить значения pK_a в воде. Эти данные таковы:

HO-CN	4	H ₂ N-CN	10,5	CH ₃ -CN	20
H ₂ O	14	NH ₃	очень велик	CH ₄	очень велик

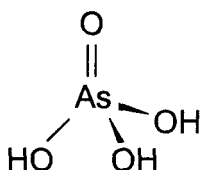
Значения pK_a для аммиака и метана очень большие, потому что эти соединения обычно не рассматривают как кислоты (это означает, что они чрезвычайно слабые кислоты). Далее, во всех трех случаях соединения, содержащие цианогруппу, имеют меньшие значения pK_a (большую кислотность), чем исходные соединения. В случае H₂O и HO-CN кислотность последнего соединения на 10 порядков больше, чем кислотность воды. Равновесие депротонирования включает образование аниона — сопряженного основания рассматриваемой кислоты.

Например:



Поскольку меньшее значение pK_a соответствует большему значению K_a , можно сделать вывод, что анион OCN^- лучше стабилизирован, чем OH^- . Это происходит из-за влияния группы $-\text{CN}$, которая является более сильным акцептором электронов, чем заместитель $-\text{H}$.

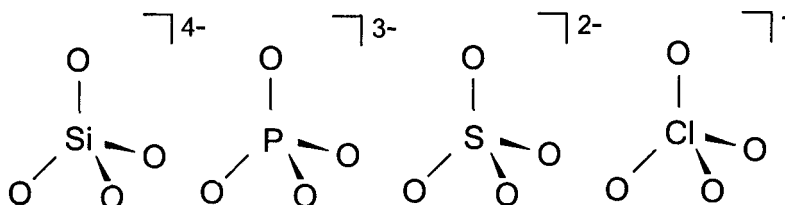
- 5.7 Согласно первому правилу Полинга для предсказания pK_a моноядерных оксокислот, $pK_a \approx 8 - 5p$ (где p — число оксогрупп у центрального атома).



Поскольку $p = 1$, предсказанное значение $pK_a(1)$ для H_3AsO_4 составляет $8 - (5 \cdot 1) = 3$.

Согласно второму правилу Полинга для предсказания pK_a моноядерных оксокислот, последовательные значения pK_a многоосновных кислот увеличиваются на пять единиц при каждом последующем удалении протона. Поскольку $pK_a(1)$ для H_3AsO_4 предсказана равной 3, pK_a для HAsO_4^{2-} (т. е. $pK_a(3)$ для H_3AsO_4) составляет $3 + (2 \cdot 5) = 13$. Фактическая величина составляет 11,5, т. е. отличается на 1,5. Это показывает, что правила Полинга только приблизительны.

- 5.8 Структуры этих четырех анионов, которые согласно модели ОЭПВО являются тетраэдрическими, показаны ниже. Можно заметить, что заряд анионов уменьшается от -4 для силикат-аниона до -1 у перхлорат-аниона. Разница в заряде определяет максимальную основность SiO_4^{4-} . Следовательно, HSiO_4^{3-} — наиболее слабая из сопряженных кислот. Кислотные свойства четырех сопряженных кислот увеличиваются в ряду $\text{HSiO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{HSO}_4^- < \text{HClO}_4$.

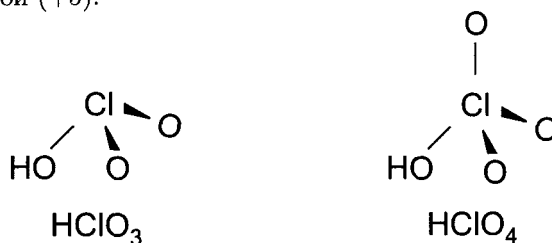


- 5.9 а) Комплекс $\text{Fe(III)} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ является более сильной кислотой из-за более высокого заряда. Электростатический параметр $\xi = z^2/(r + d)$ значительно выше для $z = 3$, чем для $z = 2$. Небольшое уменьшение параметра $r + d$ при переходе от комплекса Fe(II) к комплексу Fe(III) усиливает разницу в ξ для этих двух частиц.

б) В этом случае z одинаковы, но $r + d$ различаются. Поскольку ионный радиус r меньше для элемента третьего периода Al^{3+} , чем для элемента четвертого периода Ga^{3+} , то и $r + d$ для $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ меньше, чем для $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, и акваион алюминия — более сильная кислота.

в) Как и в предыдущем пункте б), значение z одно и то же, но параметр $r + d$ отличается для этих двух соединений. Опять сравниваются частицы, содержащие в качестве центрального атома элементы периодов 3 и 4, и частица $\text{Si}(\text{OH})_4$, содержащая меньший центральный атом, является более сильной кислотой.

г) Эти две кислоты показаны ниже. В соответствие с первым правилом Полинга для моноядерных оксокислот, частица с большим числом оксогрупп имеет меньшее значение pK_a и является более сильной кислотой. Таким образом, HClO_4 — более сильная кислота, чем HClO_3 . Отметим, что степень окисления хлора в более сильной кислоте (+7) выше, чем в более слабой (+5).



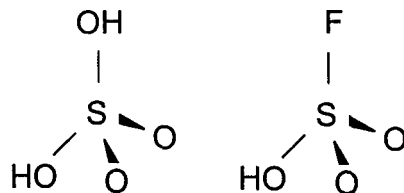
д) Как и в пункте г), степени окисления центральных атомов в этих двух кислотах различны: VI для хрома в H_2CrO_4 и VII для марганца в HMnO_4 . Частица HMnO_4 с центральным атомом, имеющим более высокую степень окисления, является более сильной кислотой. Отметим, что эта кислота имеет большее число оксогрупп (три), чем H_2CrO_4 , у которой их только две.

е) Степень окисления серы в H_2SO_4 равна VI, в то время как степень окисления фосфора в H_3PO_4 — только V. Кроме того, серная кислота имеет две оксогруппы, а фосфорная кислота — только одну. Следовательно, обе оценки (которые, как можно было убедиться, действительно отражают одно и то же явление) говорят о том, что H_2SO_4 более сильная кислота, чем H_3PO_4 .

5.10 Сначала нужно выбрать кислотные оксиды, которые по свойствам *наименее* основные. Соединения B_2O_3 , CO_2 , Cl_2O_7 и SO_3 относятся к кислотным оксидам, так как их центральные атомы представлены элементами, расположенными в “кислотной” области периодической таблицы (см. изображение s - и p -блоков в ответе к упражнению 5.1, а также рис. 5.4). Оксид с наиболее кислотными свойствами Cl_2O_7 содержит центральный атом со степенью окисления +7, в то время как наименее кислотный оксид B_2O_3 — со степенью окисления +3. Из оставшихся

соединений Al_2O_3 — амфотерный оксид, находящийся на границе между кислотными и основными оксидами, а BaO — основной. Таким образом, последовательность в порядке увеличения основности такова: $\text{Cl}_2\text{O}_7 < \text{SO}_3 < \text{CO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{BaO}$.

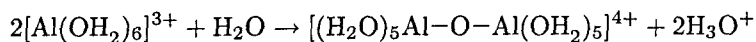
- 5.11** Слабейшие кислоты CH_3GeH_3 и NH_3 легко выделить из этой группы, потому что они не содержат групп $-\text{OH}$. Аммиак — более слабая кислота из этих двух, потому что его центральный атом имеет более низкую степень окисления (III), чем атом Ge в CH_3GeH_3 (IV). Среди оставшихся частиц отметим, что HSO_3F весьма похожа на H_2SO_4 как строением, так и степенью окисления серы (VI), поэтому весьма разумно предположить, что HSO_3F очень сильная кислота (так оно и есть в действительности). Анион HSO_4^- — кислота значительно более слабая, чем HSO_3F , по той же причине, по которой он значительно слабее, чем H_2SO_4 , а именно в соответствии со вторым правилом Полинга для мооядерных оксокислот. Поскольку HSO_4^- не полностью депротонирован в воде, он является более слабой кислотой, чем H_3O^+ , который представляет собой наиболее сильную кислоту, возможную в воде. Наконец, трудно точно разместить молекулу $\text{Si}(\text{OH})_4$ в этой группе. Она более кислотна, чем NH_3 и CH_3GeH_3 , но менее кислотна, чем HSO_4^- , несмотря на отрицательный заряд у последней частицы. Тогда последовательность частиц по мере увеличения кислотности такова: $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{GeH}_3 < \text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{HSO}_4^- < \text{H}_3\text{O}^+ < \text{HSO}_3\text{F}$.



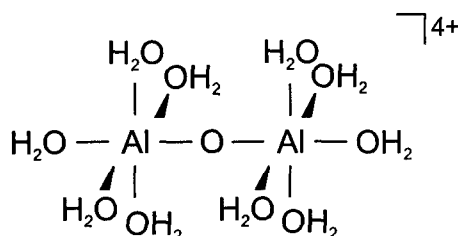
Строение H_2SO_4 и HSO_3F .

- 5.12** Несмотря на то что эти два иона имеют близкие ионные радиусы, связи $\text{Ag}^+ - \text{OH}_2$ намного более ковалентные, чем связи $\text{Na}^+ - \text{OH}_2$ (характерное отличие химии ионов d -металлов от химии ионов s -металлов). Большая ковалентность связей $\text{Ag}^+ - \text{OH}_2$ имеет эффект делокализации положительного заряда катиона на весь аквакомплекс. И, как следствие, отщепляемый протон сильнее отталкивается положительным зарядом иона $\text{Ag}^+(\text{aq})$, чем положительным зарядом иона $\text{Na}^+(\text{aq})$, поэтому первый ион — более сильная кислота.
- 5.13** Как уже обсуждалось в разд. 5.7 и 5.8, акваионы металлов, которые образуют амфотерные оксиды, обычно подвергаются полимеризации в поликатионы. Элементы Al, Cu и Ti относятся к этой категории. С другой стороны, полиоксоанионы (оксидные полианионы) существенны для некоторых металлов начала d -блока, особенно для V, Mo и W в высших степенях окисления. Кроме того, многие элементы p -блока образуют полиоксоанионы, среди них As, B и Si.

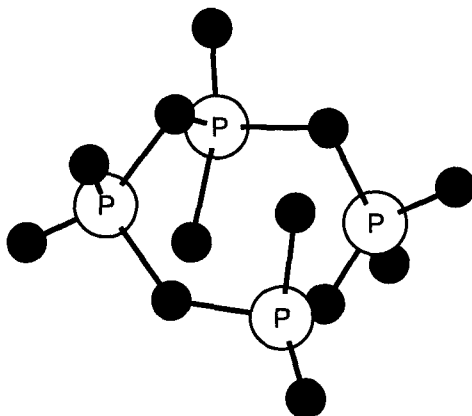
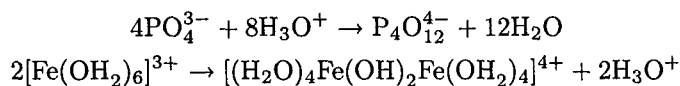
5.14 Один из примеров полимеризации акваиона:



Заряд на один атом алюминия равен +3 в моноядерной частице в левой части уравнения, но только +2 в димерной частице в правой части. Следовательно, образование *поликатиона* уменьшает средний положительный заряд на центральном атоме М на +1 в расчете на один атом металла.

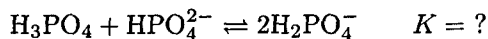


5.15 Два уравнения приведены ниже. Отметим, что реакции конденсации включают нейтрализацию заряда или добавлением H^+ к высокозаряженному аниону, или удалением H^+ от высокозаряженного катиона. Структура $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, который называется циклотетраметафосфат, также приведена ниже.

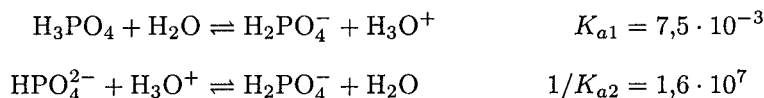


Структура иона
 $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ в соли
 $[\text{NH}_4]_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$.

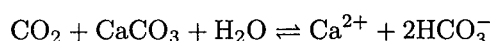
5.16 а) Можно использовать значения последовательных K_a фосфорной кислоты для оценки константы приведенного ниже равновесия:



Три значения K_a можно взять из табл. 5.1: $7,5 \cdot 10^{-3}$ (K_{a1}), $6,2 \cdot 10^{-8}$ (K_{a2}) и $2,2 \cdot 10^{-13}$ (K_{a3}). Равновесие, записанное выше, представляет собой сумму двух равновесий, представленных ниже, поэтому K верхнего равновесия равна произведению $(K_{a1})(1/K_{a2}) = 1,2 \cdot 10^5$.



б) Можно также использовать значения последовательных констант K_a , чтобы показать, что данное равновесие значительно смещено вправо.



5.17 Все элементы *p*-блока, исключая азот, кислород, фтор и легкие инертные газы, образуют кислоты Льюиса в одной из своих степеней окисления. Можно привести следующие примеры: BF_3 , B_2O_3 и B_2H_6 являются кислотами Льюиса; CO_2 , органические кетоны и карбониевые ионы — кислоты Льюиса; Ga, In и Tl образуют однозарядные катионы, которые являются кислотами Льюиса; GaCl_3 , InCl_3 и TlCl_3 — кислоты Льюиса; дихлориды и тетрахлориды Ge, Sn и Pb — кислоты Льюиса; трифториды и пentaфториды P, As, Sb и Bi являются кислотами Льюиса (PF_3 и AsF_3 являются также и основаниями Льюиса по отношению к металлам *d*-блока, таким образом, эти соединения амфотерны); диоксиды S, Se и Te — кислоты Льюиса, как и тетрафториды и гексафториды Se и Te; трифториды и пentaфториды Cl, Br и I — кислоты Льюиса, как и гептафторид IF_7 ; тетрафторид и гексафторид ксенона XeF_4 и XeF_6 также кислоты Льюиса.

5.18 а) Кислоты в этой реакции — кислоты Льюиса SO_3 и H^+ , а основанием является основание Льюиса OH^- . Комплекс (или аддукт) HSO_4^- образуется при замещении присоединенного к гидроксид-иону протона более сильной кислотой SO_3 . В этом случае молекулу воды можно рассматривать как аддукт H^+ и OH^- . Поскольку протон должен быть связан с молекулой растворителя, хотя этот факт не отмечается в реакции, молекула воды проявляет свойства кислоты Брэнстеда. Нетрудно заметить, что эта реакция является реакцией замещения, а не реакцией образования комплекса, потому что в ней присутствует только одно основание и две кислоты. Реакция образования комплекса проходит с участием только одной кислоты и одного основания. Реакции обмена протекают с участием двух кислот и двух оснований.

б) (Примечание: $[\text{B}_{12}]$ обозначает кофермент B_{12} — макроциклический комплекс с центральным атомом Co.) Это реакция замещения. Кислота Льюиса Hg^{2+} замещает кислоту Льюиса $[\text{B}_{12}]$ в комплексе с основанием Льюиса CN_3^- .

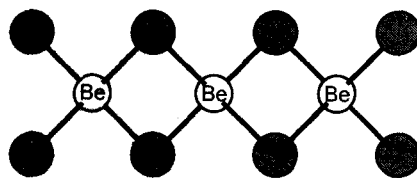
в) Это также реакция замещения. Кислота Льюиса SnCl_2 замещает кислоту Льюиса K^+ у основания Cl^- .

г) Хотя в этой реакции образуется ионное вещество, она не является просто реакцией образования комплекса. Это реакция замещения. Очень сильная кислота Льюиса SbF_5 (из известных кислот одна из наиболее сильных) замещает кислоту Льюиса $[\text{AsF}_2]^+$ у основания Льюиса F^- .

д) Реакция образования кислотно-основного комплекса Льюиса между EtOH (кислота) и py (основание) приводит к аддукту EtOH-py , молекула которого построена за счет дативной связи, обычно называемой водородной связью.

- 5.19 а) BF_3 , BCl_3 , BBr_3 . Простой аргумент, что более электроотрицательный заместитель приводит к образованию более сильной кислоты Льюиса, в этом случае не работает. Из указанных трех соединений трибромид бора проявляет наиболее сильную кислотность по Льюису. Более короткая связь бор—галоген в BF_3 и BCl_3 по сравнению с BBr_3 , как полагают, приводит к повышению прочности связи бор—галоген за счет $p-p$ -π-связывания (см. разд. 5.8). В соответствии с этим предположением, акцепторная орбиталь (незаполненная p -орбиталь) бора в большей степени участвует в π-связывании в молекулах BF_3 и BCl_3 , чем в BBr_3 , поэтому кислотность BF_3 и BCl_3 понижена по сравнению с BBr_3 .

BeCl_2 и BCl_3 . Из этих двух веществ трихлорид бора должен быть более сильной кислотой Льюиса по двум причинам. Во-первых, степень окисления бора в BCl_3 равна +3, в то время как в BeCl_2 степень окисления бериллия только +2. Вторая причина связана со строением. Атом бора в BCl_3 имеет координационное число три, и остаются вакантные позиции, по которым могут координироваться основания Льюиса. Поскольку BeCl_2 — полимерная структура, каждый атом бериллия имеет координационное число четыре, и прежде чем станет возможно образование аддукта, должны быть разорваны некоторые связи Be-Cl .



Часть бесконечной линейной цепи структуры BeCl_2 . Каждый атом бериллия имеет КЧ 4, а каждый атом хлора — КЧ 2. Полимерная цепь бесконечно продолжается вправо и влево от этого участка.

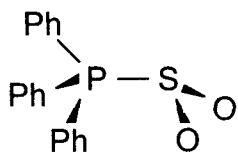
$\text{V}(\text{Bu})_3$ и $\text{V}(\text{}^t\text{Bu})_3$. Кислота Льюиса с неразветвленными заместителями $\text{V}(\text{Bu})_3$ является более сильной из этих двух, потому что при образовании комплекса стерическое отталкивание между заместителями и основанием Льюиса будет меньше, чем в случае объемных, разветвленных заместителей в $\text{V}(\text{}^t\text{Bu})_3$.

б) NMe_3 и NEt_3 . Эти два основания имеют почти равную основность по отношению к протону в водном растворе или в газовой фазе. Стерическое отталкивание между заместителями основания и протоном незначительно, потому что протон очень мал. Однако стерическое отталкивание

между заместителями основания и молекулярными кислотами Льюиса, подобными BMe_3 , являются существенным фактором стабильности комплекса, поэтому меньшее основание Льюиса NMe_3 в этом случае более сильное.

2-Ме-ру и 4-Ме-ру. Как и в предыдущем случае, стерические факторы благоприятствуют образованию комплекса с меньшим из двух оснований, которые имеют практически равную основность по Брэнстеду. Следовательно, 4-Ме-ру является более сильным основанием по отношению к BMe_3 , потому что метильный заместитель в этом основании не может воздействовать на прочность связи В–N стерическим отталкиванием с метильными заместителями кислоты Льюиса.

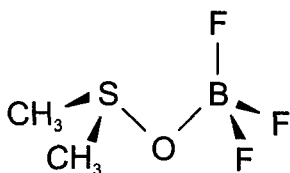
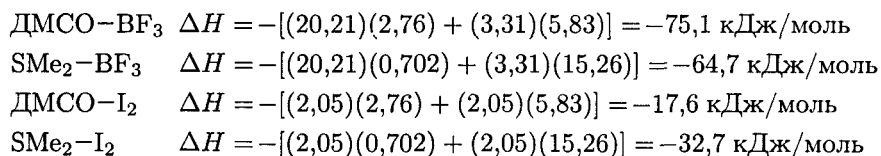
- 5.20 а) Из разд. 5.12 известно, что фосфины — более мягкие основания, чем амины. Таким образом, чтобы определить положение этого равновесия, нужно установить, какая кислота Льюиса более мягкая, так как более мягкая кислота предпочтительно образует комплекс с мягким основанием, чем с жестким основанием равной силы. Трибромид бора — более мягкая кислота Льюиса, чем BF_3 , вследствие относительной жесткости и мягкости соответствующих заместителей-галогенов. Таким образом, положение равновесия этой реакции должно быть смещено влево, где присутствуют комплексы кислота — основание типа “мягкая — мягкое” и “жесткая — жесткое”. Поэтому константа равновесия этой реакции меньше 1. Как правило, мягкие заместители (или лиганды) приводят к образованию более мягких кислот Льюиса, чем более жесткие заместители при том же центральном атоме.
- б) В этой реакции мягкая кислота Льюиса диоксид серы замещает жесткую кислоту *трет*-бутиловый спирт в соединении с мягким основанием трифенилфосфином. Комплекс “мягкая — мягкое” предпочтительнее, поэтому константа равновесия больше 1.



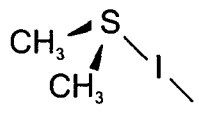
Аддукт, образующийся при взаимодействии трифенилфосфина и диоксида серы.

- в) Иодид — более мягкое основание, чем хлорид, в соответствии с общей закономерностью, что более тяжелые элементы группы мягче, чем их предшественники. Мягкая кислота CH_3Hg^+ образует более прочный комплекс с иодидом, чем с хлоридом, в то время как жесткая кислота H^+ предпочитает хлорид — более жесткое основание. Таким образом, константа равновесия меньше 1.
- г) Цианид — более мягкий ион и обычно более сильное основание, чем хлорид (см. табл. 5.3). Следовательно, цианид замещает относительно более жесткое основание в комплексе с мягкой кислотой Льюиса Ag^+ . Константа равновесия больше 1.

- 5.21 Атом фосфора в Me_2NPF_2 является более мягким из двух основных центров, поэтому он образует более прочную связь с более мягкой кислотой Льюиса BH_3 (см. табл. 5.3). Жесткий атом азота образует более прочную связь с жесткой кислотой Льюиса BF_3 .
- 5.22 Поскольку триметиламин — сильнейшее основание Брэнстеда в газовой фазе, причиной того, что он не образует достаточно прочного комплекса с триметилбором, может быть только стерическое отталкивание между метильными заместителями кислоты и основания.
- 5.23 а) Поскольку E_B и C_B больше для ДМСО, чем для ацетона, ДМСО — более сильное основание, независимо от жесткости или мягкости кислоты. Неопределенность для ДМСО состоит в том, что и атом кислорода, и атом серы являются потенциальными основными центрами.
 б) Значение C_B для диметилсульфида в два с половиной раза больше, чем для ДМСО, в то время как его значение E_B составляет только четверть от значения для ДМСО. Таким образом, в зависимости от значений E_A и C_A для кислоты Льюиса любое из двух оснований может оказаться сильнее. Например, ДМСО — более сильное основание по отношению к BF_3 , а SMe_2 — по отношению к I_2 . Это можно предсказать на основе расчета ΔH образования комплекса для всех четырех комбинаций:

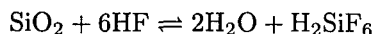


Устойчивый комплекс ДМСО
с трифторидом бора

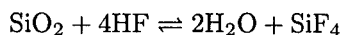


Устойчивый комплекс
диметилсульфида с I_2

- 5.24 Когда устанавливается равновесие между твердым нерастворимым SiO_2 и растворимой H_2SiF_6 , протекает реакция обмена двух жестких кислот и двух жестких оснований:

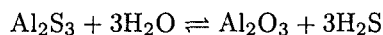


или

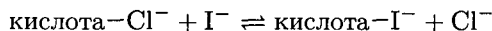


Это кислотно-основная реакция одновременно и по Брэнстеду, и по Льюису. Реакция по Брэнстеду включает перенос протонов от HF к ионам O^{2-} , в то время как реакция по Льюису включает образование комплекса между ионами Si^{4+} и F^- .

- 5.25 Появление неприятного запаха объясняется образованием летучего соединения при контакте Al_2S_3 с водой. Единственное летучее соединение, которое может образоваться, не считая непахнущую воду, это H_2S с характерным запахом тухлых яиц. Равновесие устанавливается между двумя жесткими кислотами Al(III) и H^+ и основаниями O^{2-} и S^{2-} :

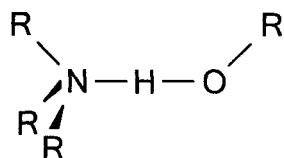


- 5.26 а) Поскольку в этом случае невозможно контролировать жесткость и мягкость кислотного центра, следует выбрать что-то другое, что способствует образованию комплекса кислота–иодид, а не кислота–хлорид. Если подобрать растворитель, который понижает активность хлорида относительно иодида, можно сдвинуть равновесие процесса вправо:



Такой растворитель должен сильнее взаимодействовать с хлоридом (т.е. образовывать аддукт с хлоридом), чем с иодидом. Таким образом, идеальным в данном случае растворителем должна быть *слабая жесткая кислота*. Очень важно, чтобы растворитель был слабой кислотой, иначе активность обоих галогенидов будет неразличима. Например, подходящим растворителем может быть безводный HF . Другим подходящим растворителем является H_2O .

б) В этом случае желательно повысить основность мягкого основания триалкиларсина относительно жесткого основания триалкиламина. Активность амина можно понизить, если растворитель – жесткая кислота, поскольку комплекс растворитель–амин станет менее склонен к диссоциации, чем комплекс растворитель–арсин. Весьма подходят для этого спирты типа метанола или этанола.



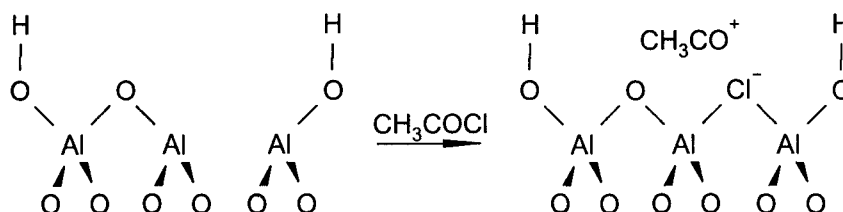
Комплекс кислота Льюиса – основание Льюиса для триалкиламина (жесткое основание) и спирта (жесткая кислота).

в) Если посмотреть ответы к пунктам а) и б) этого упражнения, схема ответа становится ясна. В обоих случаях жесткая кислота как растворитель требуется для повышения реакционной способности мягкого основания. В этом пункте упражнения нужно увеличить кислотность мягкой кислоты, поэтому вполне логично, что подходящим растворителем будет жесткое основание. Такой растворитель “связывает” жесткую кислоту Al^{3+} , т.е. понижает ее активность относительно мягкой кислоты Ag^+ . Например, подходящим растворителем является диэтиловый эфир. Другой удачный растворитель – H_2O .

г) Поскольку Zn^{2+} — более мягкая кислота, чем Fe^{3+} , растворитель, который способствовал бы протеканию этой реакции, должен быть более мягким основанием, чем Cl^- . Растворитель тогда заместит Cl^- в комплексе с кислотой Льюиса Zn^{2+} , образуя $[\text{Zn}(\text{растворитель})_x]^{2+}$. Растворитель должен также иметь заметную диэлектрическую постоянную, так как в этой реакции образуются ионные частицы. Подходящим растворителем может быть ацетонитрил CH_3CN .

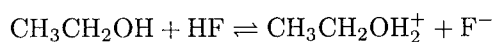
5.27 Такие катионы, как I_2^+ и Se_8^{2+} , являются кислотами, потому что они несут положительный заряд и координационно ненасыщенны. Почти все слабые основания могут реагировать с ними с образованием комплексов. Поскольку часто предметом исследования являются сами свободные катионы, а не их комплексы, сила присутствующих оснований должна быть минимальной. Следовательно, для гарантии того, что в реакционной смеси содержится только слабейшее основание, нужно использовать наиболее сильные кислотные растворители. В случае смеси $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$ наиболее основная частица в растворе — HSO_3F ! Аналогично, такие анионы, как S_4^{2-} и Pb_9^{4-} могут быть исследованы в растворах сильных основных растворителей, потому что даже самые слабые кислоты могут образовывать комплексы с ними.

5.28 Механизм описан в разд. 5.8,б «Галогениды алюминия», он включает отщепление Cl^- от CH_3COCl под действием AlCl_3 с образованием AlCl_4^- и кислоты Льюиса CH_3CO^+ (катиона ацилия). Этот катион атакует бензол, образуя ацилированный ароматический продукт. На поверхности оксида алюминия, который обычно частично утрачивает группы OH , как показано ниже, также присутствуют центры льюисовской кислотности, которые могут отщеплять Cl^- :

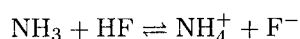


5.29 Ртуть(II) является мягкой кислотой Льюиса и, таким образом, находится в природе только в сочетании с мягким основанием Льюиса, чаще всего с S^{2-} . Сульфид может легко и непрерывно извлекать Hg^{2+} из ее комплексов с более жесткими основаниями в рудах, образующих геологические реакционные смеси. Цинк(II) обладает пограничными свойствами, он более жесткий и образует стабильные соединения (т. е. комплексы) не только с S^{2-} , но и с такими жесткими основаниями, как O^{2-} , CO_3^{2-} и силикаты. Обычно состав руд, которые образует цинк, зависит от факторов, включающих относительные концентрации конкурирующих оснований.

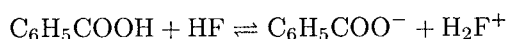
- 5.30 а) Этанол — более слабая кислота, чем H_2O , но более сильное основание, чем H_2O , благодаря электронодонорным свойствам группы $-\text{C}_2\text{H}_5$. Уравнение реакции:



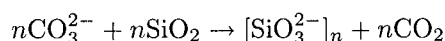
- б) Уравнение для этого случая:



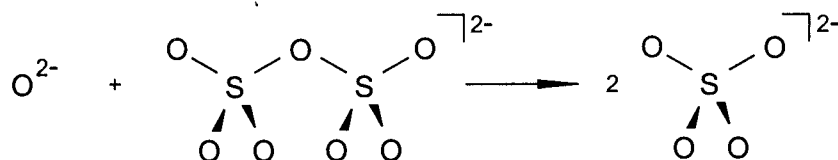
- в) В этом случае бензойная кислота существенно более сильная кислота, чем вода. Таким образом, она протонирует фтористый водород:



- 5.31 Эта реакция одновременно кислотно-основная по Брэнстеду и по Льюису. Она включает перенос протона от HF к атому кислорода силиката (реакция по Брэнстеду) и образование комплекса, такого как SiF_6^{2-} из кислоты Льюиса Si^{4+} и основания Льюиса F^- (реакция по Льюису).
- 5.32 Нужно сравнить эти элементы с $\text{Hg}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$, которые обсуждались в упражнении 5.29. Поскольку трехвалентные лантаниды и актиниды находятся в природе в виде комплексов с жестким основанием кислородом (в силикатах) и не встречаются в соединениях с мягкими основаниями (сульфидами), они должны быть жесткими. Так как они встречаются *исключительно* в силикатах, они должны быть очень жесткими, в отличие от пограничного по свойствам цинка.
- 5.33 Диоксид кремния — более сильная кислота Льюиса, чем CO_2 , потому что SiO_2 отбирает оксид-ион у карбонат-иона в этой важной геохимической реакции. Суммарная реакция представляет собой реакцию замещения:



- 5.34 Суммарная реакция представляет собой замещение основания Льюиса SO_4^{2-} в $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (аддукт SO_4^{2-} с кислотой Льюиса SO_3) сильным основанием Льюиса O^{2-} , как показано ниже:



- 5.35 Атом мышьяка имеет пять валентных электронов. В молекуле AsF_5 пять связей $\text{As}-\text{F}$. Следовательно, центральный атом мышьяка имеет 10 электронов на своей валентной оболочке в соединении (пять одинарных связей), молекула имеет структуру тригональной бипирамиды. В ионе $[\text{AsF}_6]^-$ шесть связей $\text{As}-\text{F}$. В этом ионе центральный атом мышьяка имеет 12 электронов на валентной оболочке, ион имеет структуру октаэдра.

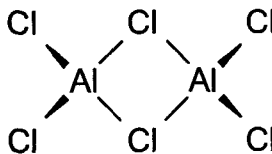


Тригональная бипирамида имеет главную ось C_3 , три оси C_2 , которые перпендикулярны к главной оси, и два вида плоскостей симметрии: одну горизонтальную плоскость симметрии (σ_h) и три вертикальных плоскости симметрии (σ_v). Эти элементы симметрии определяют точечную группу D_{3h} . Октаэдрический ион $[\text{AsF}_6]^-$ с его тремя осями C_4 и четырьмя осями C_2 имеет симметрию O_h .

$\text{X}_3\text{B}-\text{NH}_3$. Точечная группа этого аддукта кислота-основание Льюиса зависит от конформации молекулы. В заслоненной и в заторможенной конформациях есть три вертикальные плоскости симметрии кроме оси C_3 , поэтому точечная группа этих двух конформеров C_{3v} . Однако, если двугранный угол между связями $\text{B}-\text{X}$ и $\text{N}-\text{H}$ отличается от 60° или 0° , три плоскости симметрии исчезают, точечная группа становится C_3 . Проекция вдоль связи $\text{B}-\text{N}$ для всех трех типов конформеров представлены ниже.

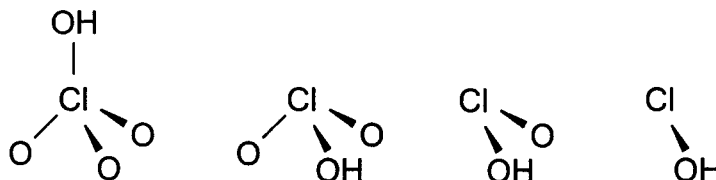


Al_2Cl_6 (г.). Эта молекула имеет три взаимно перпендикулярные оси C_2 , центр симметрии и три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. Эти элементы симметрии определяют точечную группу D_{2h} .

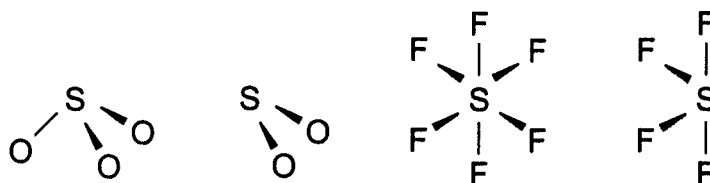


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

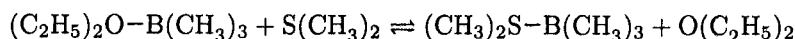
- 1 Расположите следующие группы кислот Брёнстеда в порядке увеличения кислотности в воде: а) HClO_4 , HClO , HClO_3 , HClO_2 ; б) HF , HCl , HI , HCN .



- 2 Выберите водные растворы, которые содержат максимальную концентрацию ионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$: а) 0,2 М HCl или 0,1 М H_2SO_4 ; б) 0,01 М Fe^{3+} или 0,01 М Fe^{2+} ; в) 0,1 М NH_4^+ или 0,01 М $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ (пиридиний).
- 3 Соединение Al_2O_3 амфотерно. Напишите уравнения реакций для его взаимодействия с кислотой Брёнстеда и основанием Брёнстеда.
- 4 Определите льюисовские кислоты и основания в следующих комплексах: SnCl_3^- , I_3^- , HSO_4^- , CH_3CO^+ , H_2F^+ .
- 5 Триоксид серы SO_3 — более сильная кислота Льюиса по отношению к пиридину, чем SO_2 . Напротив, SF_4 образует комплекс с пиридином, а SF_6 — нет. Объясните данные факты.

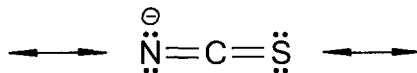


- 6 Используя параметры E и C и пренебрегая энтропийными вкладами, рассчитайте константу равновесия для следующей реакции замещения:



- 7 а) Твердая кислота Льюиса AlF_3 нерастворима в жидком HF . Однако она растворяется, если добавить NaF к смеси AlF_3 и HF . Объясните этот факт. б) Когда раствор (пункт а) обрабатывают избытком BF_3 , который растворим в HF , AlF_3 выпадает в осадок. Объясните данное наблюдение.
- 8 Анион тиоцианат NCS^- амбидентатный, так как он образует комплексы с кислотами Льюиса через атом азота или через атом серы. а) Решите, каким концом будет образовывать связь тиоцианат-анион с Ca^{2+} , Cr^{2+} и Hg^{2+} , ответ поясните. б) Как можно интерпретировать ИК

спектры этих комплексов в области валентных колебаний CN для подтверждения вашего предсказания? Подсказка: используйте резонансные структуры.



- 9 а) BrF_3 — жидкое молекулярное вещество, имеющее небольшую, но вполне измеримую электропроводность. Используя уравнения реакций, покажите, что это вполне возможно. б) Напишите уравнения реакций, показывающие, почему электропроводность BrF_3 увеличивается при добавлении к нему NaF или AlF_3 .
- 10 Силикатные минералы образуют множество различных форм, многие из них содержат тетраэдры SiO_4 , связанные в полиоксоанионы. Нарисуйте вероятные структуры для дискретных анионов $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$, для бесконечного цепочечного аниона $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ и для бесконечной двойной цепи $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_n$.

6

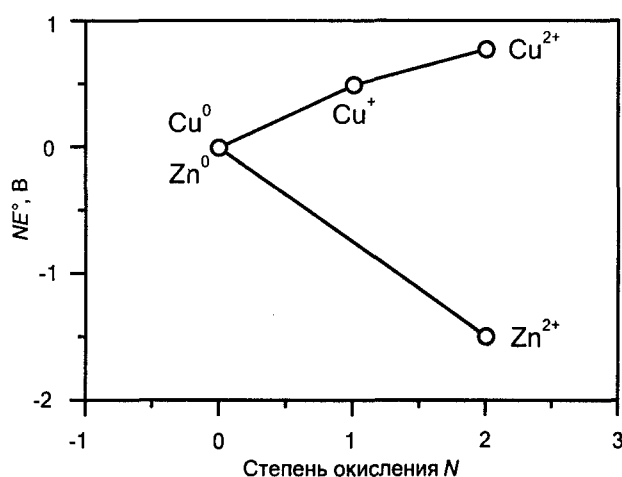
ОКИСЛЕНИЕ И
ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Диаграмма Фроста — удобное представление значений электродных потенциалов. Здесь приведены диаграммы для Cu и Zn в водном кислом растворе (рН 0). Эти графики показывают, что Cu^0 не восстанавливает $\text{H}^+(\text{aq})$ до H_2 , что Zn^0 восстанавливает $\text{H}^+(\text{aq})$ до H_2 и также восстанавливает Cu^{2+} до Cu^0 и что $\text{Cu}^+(\text{aq})$ диспропорционирует на Cu^0 и $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.

ВОПРОСЫ

В6.1 Приблизительно при 1800°C линия для восстанавливающего агента (C) опускается ниже линии MgO , это означает, что реакциям $2\text{Mg}(\text{ж.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{тв.})$ и $2\text{C}(\text{тв.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{г.})$ соответствуют при этой температуре одинаковые изменения свободной энергии Гиббса. Таким образом, объединение двух реакций (т.е. вычитание первой из второй) дает суммарную реакцию $\text{MgO}(\text{тв.}) + \text{C}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Mg}(\text{ж.}) + \text{CO}(\text{г.})$ с $\Delta G = 0$. При 1800°C или выше MgO может быть восстановлен углеродом до Mg .

В6.2 Стандартный восстановительный потенциал для пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ составляет 1,38 В, поэтому ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ может окислить любую частицу, восстановительный потенциал которой меньше 1,38 В. В общем случае, если восстановительный потенциал для $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$ равен X , то суммарный потенциал E для реакции (без уравнивания) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Red} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Ox}$ равен $(1,38 - X)$ В. Так как $\Delta G = -nFE$, реакция имеет отрицательную свободную энергию, когда E положительный. Таким образом, когда *восстановительный* потенциал X меньше 1,38 В, E имеет положительное значение. Вернемся к заданному вопросу: так как восстановительный потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ составляет 0,77 В, Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} под действием дихромата. Восстановительный потенциал пары Cl_2/Cl^- равен 1,36 В, поэтому окисление хлорид-иона возможно, но в малой степени и практически не наблюдается с заметной скоростью.

В6.3 Стандартный потенциал для процесса восстановления $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ составляет 1,51 В (см. табл. 6.1). Зависимость потенциала от pH (или $[\text{H}^+]$) выражается уравнением Нернста, при $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ М}$ зависимость имеет вид

$$E = E^\circ - ((0,059 \text{ В})/5) \cdot (\lg 1/[\text{H}^+]^8)$$

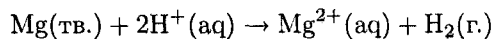
Отметим, что для процесса восстановления MnO_4^- $\nu = 5$. Отметим также, что множитель $0,059 \text{ В}/\nu$ можно использовать только при 25°C . Поскольку при pH 7 $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ М}$,

$$E = 1,51 \text{ В} - (0,0118 \text{ В}) \cdot \lg(1/10^{-56}) = 1,51 \text{ В} - (0,0118 \text{ В}) \cdot (56)$$

$$E = 1,51 \text{ В} - 0,66 \text{ В} = 0,85 \text{ В}$$

Таким образом, поскольку восстановительный потенциал стал меньше по величине, оставаясь положительным, перманганат-ион — более слабый окислитель (т. е. он не так легко восстанавливается) в нейтральной среде, чем при pH 0.

В6.4 Уравнение реакции имеет следующий вид:



Рассчитанный по уравнению Нернста потенциал для этой реакции равен:

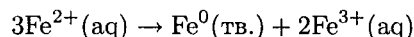
$$E = E^\circ - ((0,059 \text{ В})/\nu) \cdot (\lg Q)$$

где $\nu = 2$, $Q = (p(\text{H}_2))[\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$. Значение E° можно рассчитать вычитанием E° для пары Mg^{2+}/Mg из E° для пары H^+/H_2 . Первую величину можно найти в приложении 2 ($-2,356 \text{ В}$), а вторая, по определению, равна нулю, поэтому $E^\circ = 0 \text{ В} - (-2,356 \text{ В}) = 2,356 \text{ В}$. Если предположить, что $p(\text{H}_2) = 1 \text{ бар}$ и $[\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ М}$, $Q = 1/[\text{H}^+]^2 = 10^{14}$ при pH 7 и $\lg Q = 14$. Следовательно,

$$E = 2,356 \text{ В} - (0,0295 \text{ В}) \cdot (14) = 2,356 \text{ В} - 0,413 \text{ В} = 1,943 \text{ В}$$

Это значение превышает перенапряжение в 0,6 В, необходимое для быстрой реакции.

- В6.5** Диспропорционирование Fe^{2+} включает восстановление одного эквивалента Fe^{2+} до Fe^0 с суммарным потреблением двух эквивалентов электронов и окисление двух эквивалентов Fe^{2+} до Fe^{3+} с суммарной потерей двух эквивалентов электронов:

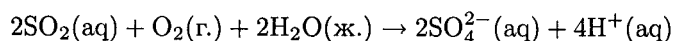


Значение E° для этой реакции может быть рассчитано вычитанием E° для пары Fe^{2+}/Fe ($-0,44 \text{ В}$) из E° для пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($0,77 \text{ В}$):

$$E^\circ = -0,44 \text{ В} - 0,77 \text{ В} = -1,21 \text{ В}$$

Этот потенциал достаточно велик и *отрицателен*, поэтому диспропорционирование *не* происходит.

- В6.6** Стандартный потенциал пары $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ равен $0,16 \text{ В}$. Поскольку стандартный потенциал для пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ равен $1,23 \text{ В}$, потенциал суммарной реакции



равен $E^\circ = 1,23 \text{ В} - 0,16 \text{ В} = 1,07 \text{ В}$. Поскольку этот потенциал достаточно велик и положителен, реакция протекает практически необратимо. Водные растворы, содержащие ионы SO_4^{2-} и H^+ , выпадают как кислотные дожди, которые могут иметь $\text{pH } 2$ (pH дождевой воды, которая не содержит серной или азотной кислоты, равен $\sim 5,6$).

- В6.7** Следует использовать диаграмму Латимера для хлора в кислых растворах (см. приложение 2) и уравнение

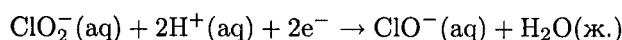
$$E_{13} = (\nu_1 E_{12} + \nu_2 E_{23})/(\nu_1 + \nu_2)$$

В этом случае E_{12} — стандартный потенциал пары $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2^-$:



$$E_{12} = 1,18 \text{ В}, \quad \nu_1 = 2$$

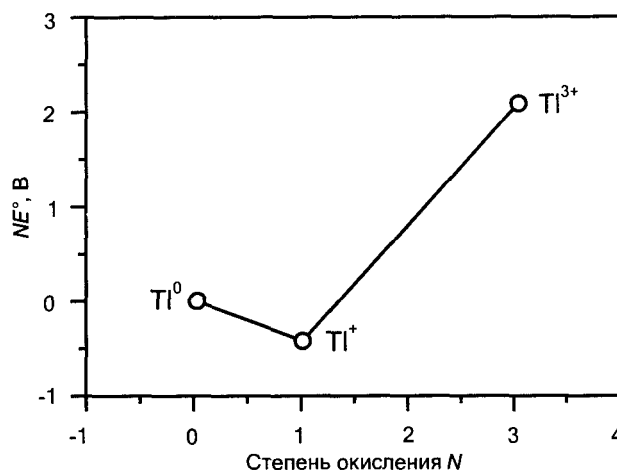
а E_{23} — стандартный потенциал пары $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-$:



$$E_{23} = 1,67 \text{ В}, \quad \nu_2 = 2$$

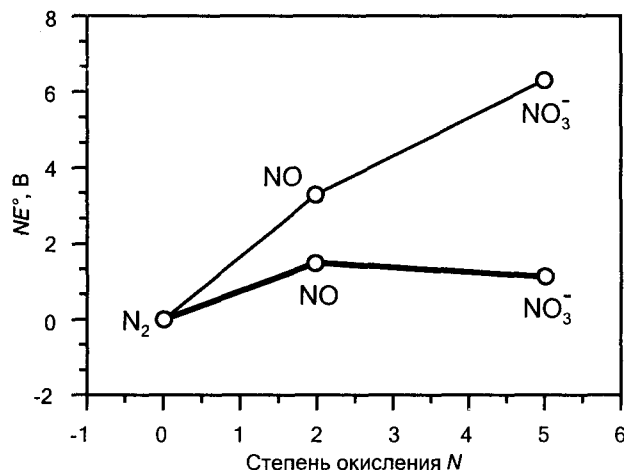
тогда $E_{13} = (2 \cdot (1,18 \text{ В}) + 2 \cdot (1,67 \text{ В}))/4 = 1,43 \text{ В}$. В этом случае, поскольку $\nu_1 = \nu_2$, E_{13} просто среднее арифметическое значение E_{12} и E_{23} , в то время как в более общем случае, когда $\nu_1 \neq \nu_2$, E_{13} — *среднее взвешенное* значение E_{12} и E_{23} .

- В6.8** График на рисунке внизу построен с использованием заданных значений потенциалов: $NE^\circ = 0$ В для Tl^0 ($N = 0$), $NE^\circ = -0,34$ В для Tl^+ ($N = 1$) и $NE^\circ = 2,16$ В для Tl^{3+} ($N = 3$). Отметим, что Tl^+ устойчив к диспропорционированию в кислых водных растворах. Отметим также, что Tl^{3+} — сильный окислитель (т.е. очень легко восстанавливается), потому что наклон линии, соединяющей его точку с точкой любой более низкой степени окисления, большой и положительный.



- В6.9** Когда перманганат MnO_4^- используется как окислитель в водных растворах, марганец переходит в форму, которая наиболее устойчива в данных условиях проведения реакции (т.е. в кислой среде или в щелочной). Под термином “наиболее устойчивая” подразумевается устойчивость по отношению к восстановителю. Из диаграммы Фроста для марганца (рис. 6.12) видно, что $Mn^{2+}(aq)$ является наиболее устойчивой формой, так как обладает наибольшим отрицательным значением $\Delta_f G$. Следовательно, при использовании MnO_4^- как окислителя в водных кислых растворах образуется $Mn^{2+}(aq)$.

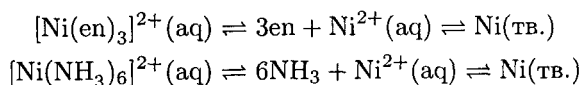
- В6.10** Как сказано в разд. 6.9 «Диаграммы Фроста», восстановление нитрат-иона обычно протекает до NO , который удаляется из раствора, а не до N_2O или N_2 . Если сопоставить представленные ниже части диаграмм Фроста для азота, включающие пару NO_3^-/NO в кислом и щелочном растворах, видно, что наклон линии в кислой среде положительный, а в щелочной — отрицательный. Следовательно, нитрат-ион является более сильным окислителем (т.е. легче восстанавливается) в кислых растворах, чем в щелочных. Даже если восстановление NO_3^- протекает вплоть до N_2 , наклон соответствующей линии значительно меньше, чем наклон линии для пары NO_3^-/NO в кислом растворе.



Фрагмент диаграммы Фроста для азота. Точки, соединенные жирными линиями, относятся к щелочному раствору, остальные точки — к кислому раствору.

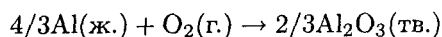
- В6.11** В соответствии с рис. 6.14, типичные грунтовые воды заболоченных почв (богатые органикой и бедные кислородом) имеют pH близкий к 4 и потенциал около $-0,1 \text{ В}$. Если найти эту точку на диаграмме Пурбэ для природных форм железа (рис. 6.13), видно, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является неустойчивым, а преобладающей формой должен быть $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Действительно, пока потенциал остается равным $-0,1 \text{ В}$, преобладающей формой остается Fe^{2+} до pH 8. При pH выше 8 Fe^{2+} окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при этом потенциале. Отметим, что при потенциале $-0,1 \text{ В}$ и pH ниже 2 Fe^{2+} остается преобладающей формой в растворе, но вода восстанавливается до H_2 .
- В6.12** Перечитайте раздел «Влияние комплексообразования на потенциалы». Образование более стабильного комплекса с атомом металла в более высокой степени окисления, в данном случае с Ni^{2+} , благоприятствует окислению и делает восстановительный потенциал более отрицательным. Благодаря хелатному эффекту (см. разд. 7.7,в) этилендиамин образует более устойчивый комплекс с Ni^{2+} , чем аммиак. Следовательно, пара $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}$ имеет более высокое значение E° , потому что для пары $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}$ предпочтительнее окисление и она имеет меньшее (более отрицательное) значение E° . С точки зрения термодинамики (но не механизма реакции) можно считать, что протекает процесс, обратный комплексообразованию, а затем происходит восстановление акваиона Ni^{2+} до металлического никеля. Для обоих комплексов второе равновесие одинаковое. Однако первое равновесие сильнее смещено влево для этилендиаминового комплекса, чем для аммиачного, потому что этилендиаминовый комплекс более устойчив. Следовательно, *общая* константа равновесия меньше для этилендиаминового комплекса, чем для аммиачного, поэтому у комплекса с этилендиамином

более отрицательный потенциал, чем у комплекса с аммиаком.

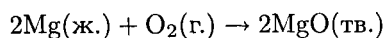


УПРАЖНЕНИЯ

- 6.1 Линии для Al_2O_3 и MgO на диаграмме Эллингама (рис. 6.3) представляют изменение в зависимости от температуры ΔG° для следующих реакций:



и



При температурах ниже 1400°C изменение свободной энергии реакции образования MgO является большей отрицательной величиной, чем ΔG° реакции образования Al_2O_3 . Это означает, что в данных условиях MgO более устойчив по отношению к распаду на простые вещества, чем Al_2O_3 , и магний реагирует с Al_2O_3 с образованием MgO и Al . Однако выше 1400°C ситуация меняется, алюминий реагирует с MgO , восстанавливая его до Mg и образуя Al_2O_3 . Такие высокие температуры могут быть достигнуты в электрических печах (сравните с выделением кремния из его оксида, которое обсуждается в разд. 6.1).

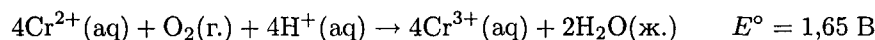
- 6.2 Если термодинамически устойчивое соединение не образуется в процессе, который “должен” был бы приводить к нему, всегда можно предполагать, что существует кинетический барьер для протекания этой реакции. В данном случае протекает электродный процесс одноэлектронного окисления ионов Cl^- с образованием газообразного Cl_2 . С другой стороны, электродные процессы, которые приводят к образованию газообразного O_2 , должны быть более сложными процессами, включающими удаление двух электронов от H_2O или OH^- . Одноэлектронные процессы обычно более быстрые, чем многоэлектронные.
- 6.3 а) Предположим, что все эти превращения происходят в кислом растворе ($\text{pH } 0$). В приложении 2 можно найти, что окислительный потенциал (не восстановительный потенциал) для пары Cl^-/Cl_2 составляет $-1,358 \text{ В}$. Для окисления Cl^- до Cl_2 необходима пара с восстановительным потенциалом выше $1,358 \text{ В}$, потому что тогда суммарный потенциал положительный, а ΔG — отрицательное. В качестве примеров можно указать пары $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ($E^\circ = 1,96 \text{ В}$), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1,763 \text{ В}$) и $\alpha\text{-PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ ($E^\circ = 1,468 \text{ В}$). Следовательно, для окисления Cl^- в Cl_2 можно использовать $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 или $\alpha\text{-PbO}_2$.

б) В этом случае восстановительный потенциал равен $-0,424$ В. Следовательно, для того чтобы иметь общий $E^\circ > 0$, необходима пара с окислительным потенциалом больше $0,424$ В (т.е. пара с восстановительным потенциалом меньше $-0,424$ В). Примерами таких пар могут быть Mn^{2+}/Mn ($E^\circ = -1,18$ В), Zn^{2+}/Zn ($E^\circ = -0,7626$ В) и $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{N}_2$ ($E^\circ = -1,87$ В). Таким образом, для восстановления Cr^{3+} до Cr^{2+} можно выбрать металлический марганец, металлический цинк или NH_3OH^+ .

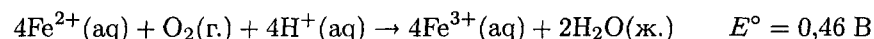
в) Восстановительный потенциал равен $0,799$ В. По аналогии с предыдущим случаем, восстановленная форма любой пары с восстановительным потенциалом меньше (т.е. менее положительным чем) $0,799$ В восстанавливает Ag^+ до металлического серебра.

г) Восстановительный потенциал равен $0,535$ В, следовательно, восстановленная форма любой пары с восстановительным потенциалом меньше $0,535$ В восстанавливает иод до иодид-иона.

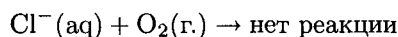
6.4 а) Для всех этих частиц нужно определить, устойчивы ли они к окислению кислородом. Стандартный потенциал для восстановления $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ равен $1,23$ В. Следовательно, только окислительно-восстановительные пары с восстановительным потенциалом менее $1,23$ В полностью переходят в окисленную форму и восстанавливают O_2 до H_2O . Так как для пары $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ $E^\circ = -0,424$ В, Cr^{2+} окисляется до Cr^{3+} кислородом. Уравнение реакции имеет следующий вид:



б) Так как пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ имеет $E^\circ = 0,771$ В, Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} кислородом. Уравнение реакции:

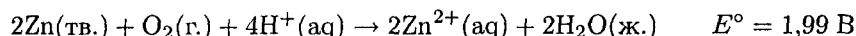


в) Обе следующие пары имеют значения E° (указаны в круглых скобках) положительные и большие по величине, чем $1,23$ В, таким образом, когда кислород смешан с водным раствором хлорид-иона в кислой среде, реакция не идет: $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}^-$ ($1,287$ В); Cl_2/Cl^- ($1,358$ В).

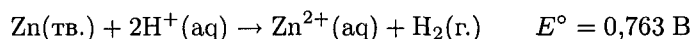


в) Так как для пары $\text{HClO}_2/\text{HClO}$ $E^\circ = 1,701$ В, HClO не окисляется до HClO_2 кислородом. Стандартный потенциал окисления HClO кислородом равен $-0,47$ В.

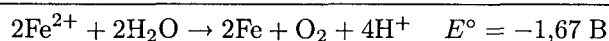
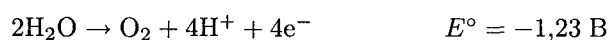
д) Так как для пары Zn^{2+}/Zn $E^\circ = -0,763$ В, металлический цинк окисляется до Zn^{2+} при действии кислорода. Уравнение реакции имеет следующий вид:



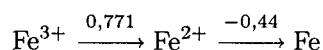
Параллельная реакция:



- 6.5 а) Когда химические вещества растворены в кислых водных растворах в присутствии воздуха, необходимо учитывать четыре возможные окислительно-восстановительные реакции, а именно: 1) вещество может окислить воду до O_2 , 2) вещество может восстановить воду (ионы гидроксония) до H_2 , 3) вещество может быть окислено кислородом воздуха, 4) частицы вещества могут подвергаться диспропорционированию. В случае Fe^{2+} представляют интерес две пары: Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E^\circ = 0,77$ В) и Fe^{2+}/Fe ($E^\circ = -0,44$ В). Рассмотрим четыре возможные реакции (необходимые потенциалы см. в приложении 2). 1) Пара O_2/H_2O имеет $E^\circ = 1,229$ В, поэтому окисление воды могло бы происходить только в том случае, если потенциал пары Fe^{2+}/Fe был бы *больше*, чем $1,229$ В. Другими словами, приведенная ниже суммарная реакция не может протекать самопроизвольно, потому что потенциал E° для нее меньше нуля:



Следовательно, Fe^{2+} не окисляет воду. 2) Пара H_2O/H_2 имеет $E^\circ = 0$ В (по определению), поэтому восстановление воды возможно, если потенциал окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} был бы положительным, а он составляет $-0,77$ В (заметим, что *восстановительный* потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} является *положительным*: $0,77$ В). Следовательно, Fe^{2+} не восстанавливает воду. 3) Так как пара O_2/H_2O имеет $E^\circ = 1,229$ В, восстановление кислорода возможно, если бы потенциал окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} имел меньшее по величине отрицательное значение, чем $-1,229$ В. Поскольку он составляет только $-0,77$ В (см. выше), Fe^{2+} восстанавливает кислород, окисляясь при этом до Fe^{3+} . 4) Диспропорционирование химической частицы происходит в том случае, когда она может одновременно выступать как окислитель и как восстановитель. Это возможно, если разность восстановительного и окислительного потенциалов является *положительной* величиной. Из диаграммы Латимера



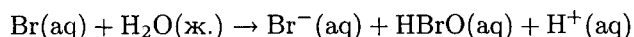
видно, что в данном случае разность равна $(-0,44 \text{ В}) - (0,77 \text{ В}) = -1,21 \text{ В}$, поэтому диспропорционирование невозможно.

б) Нужно рассмотреть пары Ru^{3+}/Ru^{2+} ($E^\circ = 0,249$ В) и Ru^{2+}/Ru ($E^\circ = 0,81$ В). Так как потенциал пары Ru^{2+}/Ru не превышает $1,229$ В, Ru^{2+} не окисляет воду. Поскольку пара Ru^{3+}/Ru^{2+} имеет положительный потенциал, Ru^{2+} не восстанавливает воду. Однако потенциал окисления Ru^{2+} до Ru^{3+} ($-0,249$ В) менее отрицателен, чем $-1,229$ В, поэтому Ru^{2+} восстанавливает кислород, окисляясь до Ru^{3+} . Наконец, так как разность $(0,81 \text{ В}) - (0,249 \text{ В})$ положительна, Ru^{2+} способен диспропорционировать в водном растворе на Ru^{3+} и металлический

рутений. Исходя из потенциалов, невозможно сказать, какой процесс быстрее: восстановление кислорода или диспропорционирование.

в) Нужно рассмотреть пары $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2$ ($E^\circ = 1,181 \text{ В}$) и $\text{HClO}_2/\text{HClO}$ ($E^\circ = 1,674 \text{ В}$). Так как пара $\text{HClO}_2/\text{HClO}$ имеет потенциал больше 1,229 В, HClO_2 окисляет воду. Однако пара $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2$ имеет положительный потенциал, поэтому HClO_2 не восстанавливает воду. Поскольку потенциал окисления HClO_2 до ClO_3^- ($-1,181 \text{ В}$) менее отрицателен, чем $-1,229 \text{ В}$, HClO_2 восстанавливает кислород, окисляясь до ClO_3^- . Наконец, так как разность $(1,674 \text{ В}) - (1,181 \text{ В})$ положительна, HClO_2 может диспропорционировать в кислом водном растворе, образуя ClO_3^- и HClO . Как уже было сказано раньше, исходя из значений потенциалов, невозможно определить, какой процесс быстрее: восстановление кислорода или диспропорционирование.

г) Нужно рассмотреть пары Br_2/Br^- ($E^\circ = 1,065 \text{ В}$) и HBrO/Br_2 ($E^\circ = 1,604 \text{ В}$). Так как потенциал пары Br_2/Br^- меньше 1,229 В, Br_2 не окисляет воду. Из-за положительного значения потенциала пары HBrO/Br_2 бром также не восстанавливает воду. Поскольку потенциал окисления Br_2 в HBrO отрицателен и больше по абсолютной величине, чем $-1,229 \text{ В}$, бром не восстанавливает кислород. Наконец, так как разность $(1,065 \text{ В}) - (1,604 \text{ В})$ отрицательна, бром не диспропорционирует в водных кислых растворах на Br^- и HBrO . Действительно, константа равновесия для этой реакции равна $7,2 \cdot 10^{-9}$.



6.6 а) В общем виде уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^\circ - (RT/\nu F) \ln Q$$

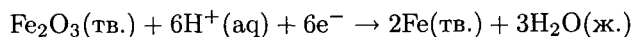
Для восстановления кислорода $\text{O}_2(\text{г.}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$

$$Q = 1/(p(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4) \quad \text{и} \quad E = E^\circ - (0,059/4) \cdot (\lg(1/(p(\text{O}_2))[\text{H}^+]^4))$$

Следовательно, потенциал восстановления O_2 при рН 7 и $p(\text{O}_2) = 0,20$ бар равен

$$E = 1,229 \text{ В} - 0,42 \text{ В} = 0,81 \text{ В}$$

б) Для восстановления $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.})$



$$Q = 1/[\text{H}^+]^6 \quad \text{и} \quad E = E^\circ - (RT/\nu F) \cdot (13,8 \text{ рН})$$

поскольку $\text{рН} = -\lg[\text{H}^+] = -2,3 \lg[\text{H}^+]$ и $\lg[\text{H}^+]^6 = 6 \lg[\text{H}^+]$.

6.7 Следует учесть, что, хотя два значения E° очень близки, в двух данных реакциях участвует разное число электронов ν , а выражения для ΔG° и K содержат ν :

$$\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ \quad \text{и} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Для восстановления хромат-иона:

$$\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ = -(3) \cdot (9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \cdot (-0,11 \text{ В}) = 31,8 \text{ кДж/моль}$$

(1 В = 1 Дж/Кл) и, поскольку $RT = 2,48$ кДж/моль при 25°C ,

$$K = \exp((-31,8 \text{ кДж/моль})/(2,48 \text{ кДж/моль})) = 2,70 \cdot 10^{-6}$$

Для восстановления $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

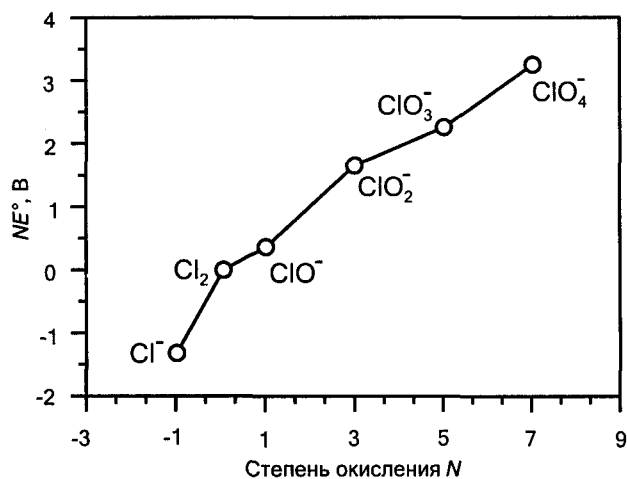
$$\Delta G^\circ = -(9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}) \cdot (-0,10) = 9,65 \text{ кДж/моль}$$

$$K = \exp((-9,65 \text{ кДж/моль})/(2,48 \text{ кДж/моль})) = 2,04 \cdot 10^{-2}$$

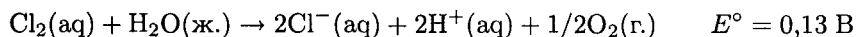
Таким образом, поскольку в реакциях восстановления участвует разное число электронов (3 и 1), константы равновесия отличаются приблизительно в 8000 раз.

6.8

а) Диаграмма Фроста для хлора в щелочном растворе показана на рис. 6.16 и воспроизведена ниже. Если точки для Cl^- и ClO_4^- соединить прямой линией, точка для Cl_2 оказывается над ней. Следовательно, Cl_2 термодинамически неустойчив к диспропорционированию на Cl^- и ClO_4^- , когда растворяется в водном растворе щелочи. Однако окисление ClO^- происходит медленно, и при растворении хлора в щелочном растворе образуется ClO^- и Cl^- .



б) Диаграмма Фроста для хлора в кислом растворе показана на рис. 6.16. Если точки для Cl^- и любой положительной степени окисления хлора соединить прямой линией, то точка для Cl_2 окажется ниже нее (хотя и ненамного). Следовательно, Cl_2 не диспропорционирует. Однако E° для пары Cl_2/Cl^- (1,36 В) превышает E° для пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 В). Следовательно, Cl_2 термодинамически способен окислять воду, хотя эта реакция очень медленная:



в) Точка для ClO_3^- на диаграмме Фроста для кислого раствора (рис. 6.16) лежит выше прямой, соединяющей точки для Cl_2 и ClO_4^- .

Следовательно, ClO_3^- термодинамически неустойчив к диспропорционированию в кислом растворе (т. е. он *должен* диспропорционировать), отсутствие диспропорционирования может быть объяснено кинетическим барьером.

- 6.9 а) Фрагмент диаграммы Фроста для азота в щелочном растворе показан ниже (целиком диаграмму см. на рис. 6.9).

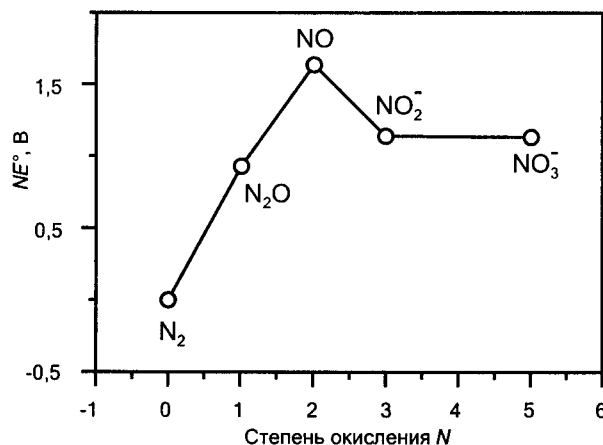


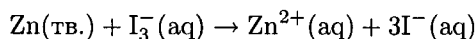
Диаграмма Фроста для азота в щелочном растворе, показаны только необходимые точки.

Видно, что точка N_2O лежит выше прямой, соединяющей точки N_2 и NO_3^- . Следовательно, молекула N_2O в щелочном растворе термодинамически неустойчива к диспропорционированию на N_2 и NO_3^- :



Однако окислительно-восстановительные реакции оксидов и оксоанионов азота обычно протекают очень медленно. В действительности, N_2O практически инертен.

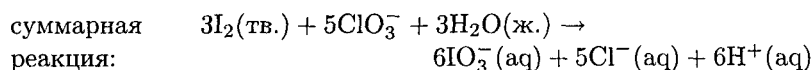
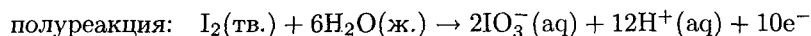
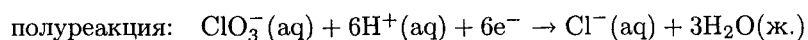
- б) Суммарная реакция имеет вид:



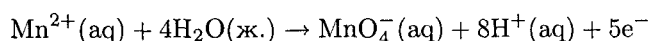
Поскольку значения E° для пар Zn^{2+}/Zn и I_3^-/I^- составляют $-0,76$ В и $0,54$ В соответственно (эти потенциалы даны в приложении 2), E° для реакции составит $0,54$ В + $0,76$ В = $1,30$ В. Так как потенциал положительный, реакция термодинамически благоприятна, она протекает быстро, если цинк тонко измельчен (для хорошего контакта с раствором).

в) Поскольку значения E° для пар I_2/I^- и $\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_4^-$ составляют $0,54$ В и $-1,20$ В соответственно (см. приложение 2), реакция восстановления I_2 до I^- и окисления ClO_3^- до ClO_4^- имеет отрицательный потенциал $E^\circ = 0,54$ В + $(-1,20$ В) = $-0,66$ В. Следовательно, такая реакция протекать не может. Однако, поскольку значения E° для пар IO_3^-/I^- и $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ составляют $1,19$ В и $1,47$ В соответственно, может

протекать следующая реакция с потенциалом $E^\circ = 0,28 \text{ В}$:

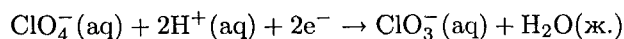


- 6.10 а)** На этот вопрос можно ответить, используя принцип Ле Шателье для полуреакции, которая в данном случае такова:



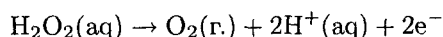
Так как в этой полуреакции окисления образуются ионы водорода, повышение pH способствует протеканию процесса. (К такому же выводу можно прийти, используя уравнение Нернста.) Таким образом, для реакции благоприятна щелочная среда. При достаточно высоком pH Mn^{2+} осаждается в форме $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Скорость окисления этого осадка меньше, чем скорость окисления растворенных частиц.

- б)** В данном случае полуреакция такова:



Так как в этой полуреакции ионы водорода расходуются, протеканию способствует понижение pH. Таким образом, для реакции предпочтительна кислая среда. По этой причине хлорная кислота — опасный окислитель, хотя ее соли (перхлораты) часто устойчивы в нейтральных или щелочных растворах.

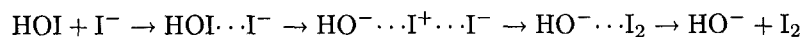
- в)** В данном случае полуреакция имеет следующий вид:



Так как в этой окислительной полуреакции ионы водорода образуются, ее протеканию способствует повышение pH. Таким образом, для реакции предпочтительна щелочная среда; поэтому пероксид водорода является лучшим восстановителем в щелочной среде, чем в кислой.

- г)** Так как протоны не участвуют в этой полуреакции восстановления и I^- не протонирован в водных растворах (потому что HI очень сильная кислота), эта реакция имеет одинаковый потенциал 0,535 В в кислых и щелочных растворах (это можно подтвердить данными из приложения 2).

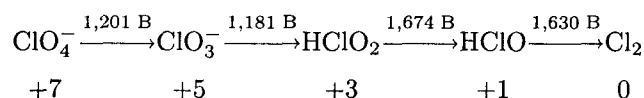
- 6.11 а)** Превращение исходных веществ в продукты реакции может происходить за счет простого переноса иона « I^+ » от HOI к I^- , как показано ниже. Таким образом, вероятно, это реакция переноса атома.



б) Эта реакция протекает без изменений в координационных сферах двух ионов металлов, потому что Co^{3+} и Cr^{3+} кинетически инертны к замещению. Ион кобальта независимо от заряда (+2 или +3) имеет три лиганда фенантролина, а ион хрома также независимо от заряда — три лиганда бипиридила. Вероятно, это реакция простого внешнесферного переноса электрона.

в) Каждый ион I_3^- образуется при взаимодействии I^- и I_2 (см. решение упражнения 6.9, в). Маловероятно, что I_2 образуется по простой одностадийной реакции между I^- и IO_3^- , так как IO_3^- должен терять сразу три атома кислорода. Вероятно, эта реакция протекает по сложному многостадийному механизму.

6.12 Диаграмма Латимера для хлора в кислом растворе дана в приложении 2, часть ее воспроизведена ниже:



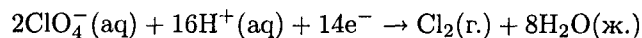
Для определения потенциала какой-либо пары нужно рассчитать *среднее взвешенное* значение потенциалов всех промежуточных пар. В общем виде расчет можно представить так:

$$(\nu_1 E_1^\circ + \nu_2 E_2^\circ + \dots + \nu_i E_i^\circ) / (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i)$$

для этого конкретного случая:

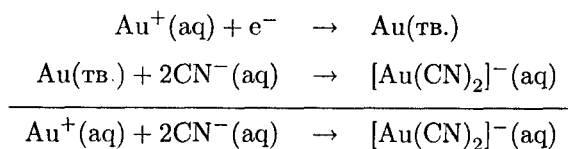
$$(2 \cdot (1,201 \text{ В}) + 2 \cdot (1,181 \text{ В}) + 2 \cdot (1,674 \text{ В}) + 1 \cdot (1,630 \text{ В})) / (2 + 2 + 2 + 1) = 1,392 \text{ В}$$

Таким образом, стандартный потенциал пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$ составляет 1,392 В. Полуреакция для процесса восстановления имеет вид



Отметим, что точка ClO_4^- на диаграмме Фроста для pH 0, показанной на рис. 6.16, имеет координату по оси $y \approx 9,7$, что соответствует NE° в вольтах, т. е. $7 \cdot (1,392)$.

6.13 Для расчета константы равновесия по термодинамическим данным можно использовать уравнения $\Delta G = -RT \ln K$ и $\Delta G = -\nu FE$. Нужно использовать данные по потенциалам для расчета ΔG обеих полуреакций, затем по закону Гесса рассчитать ΔG суммарной реакции, а затем использовать эту величину для расчета K . Суммарную реакцию $\text{Au}^+(\text{aq}) + 2\text{CN}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^-(\text{aq})$ можно представить в виде следующей суммы:



ΔG первой реакции составляет $-\nu FE = -(1) \cdot (96,5 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{В})) \cdot (1,69 \text{ В}) = -163 \text{ кДж}/\text{моль}$. ΔG второй реакции равно $-(1) \cdot (96,5 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{В})) \cdot (0,6 \text{ В}) = -58 \text{ кДж}/\text{моль}$. ΔG суммарной реакции является суммой полученных значений и равно $-221 \text{ кДж}/\text{моль}$. Таким образом, при $T = 298 \text{ К}$

$$\begin{aligned} K &= \exp(-\Delta G/RT) = \\ &= \exp[(221 \text{ кДж}/\text{моль})/(8,31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})) \cdot (298 \text{ К})] = \\ &= \exp(89,2) = 5,7 \cdot 10^{38} \end{aligned}$$

- 6.14** а) В соответствии с рис. 6.14 область значений потенциала для поверхностных вод при рН 6 составляет 0,5–0,6 В, так что в качестве приближенного значения потенциала для насыщенной воздухом озерной воды при данном рН можно использовать значение 0,55 В. Диаграмма Пурбэ для железа (рис. 6.13) показывает, что при рН 6 и $E = 0,55 \text{ В}$ устойчивой формой железа является $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Следовательно, это соединение железа должно преобладать.
- б) Диаграмма Пурбэ для марганца (рис. 6.15) показывает, что при рН 6 и $E = 0,55 \text{ В}$ устойчивой формой марганца является Mn_2O_3 . Следовательно, это соединение марганца будет преобладать.
- в) При рН 0 потенциал для пары HSO_4^-/S равен 0,387 В (это значение рассчитано с использованием средневзвешенных величин потенциалов, приведенных на диаграмме Латимера для серы в приложении 2), так что вероятно полное окисление S_8 до HSO_4^- . При рН 14 все промежуточные пары имеют отрицательные значения потенциалов, поэтому SO_4^{2-} снова преобладает. Следовательно, при рН 6 преобладающей формой серы будет HSO_4^- .
- 6.15** Окислители, способные окислить Fe^{2+} или H_2S , отсутствуют в этих условиях (рН 6). В соответствии с диаграммой Пурбэ для железа (рис. 6.13), потенциал пары $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ при рН 6 составляет $\sim 0,3 \text{ В}$. Используя диаграммы Латимера для серы в кислой и щелочной среде (см. приложение 2), можно рассчитать потенциал $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ при рН 6 следующим образом:

$$0,14 \text{ В} - (6/14) \cdot (0,14 \text{ В} - (-0,45 \text{ В})) = -0,11 \text{ В}$$

Любая окислительно-восстановительная пара с потенциалом выше этого значения должна окислить H_2S до элементарной серы. Следовательно, в присутствии сероводорода максимально возможный потенциал составляет приблизительно $-0,1 \text{ В}$.

- 6.16** Поскольку edta^{4-} (этилендиаминтетраацетат) образует очень устойчивые комплексы с ионами $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ элементов четвертого периода d -блока, но не с нейтральными атомами металла, восстановить комплекс $\text{M}(\text{edta})^{2-}$ труднее, чем аналогичный акваион M^{2+} . Так как восстановление делается труднее, восстановительный потенциал становится менее положительным (или более отрицательным, если он был таковым). Это показано в приведенном ниже уравнении. Восстановление

$M(\text{edta})^{2-}$ включает в себя стадию, обратную процессу комплексообразования, с положительным изменением свободной энергии. Восстановление акваионов не требует этих дополнительных затрат свободной энергии.

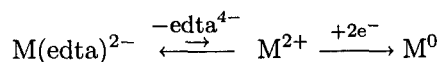
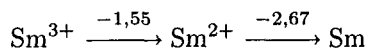


Рисунок комплекса металла с edta^{4-} показан в ответе к упражнению 7.5.

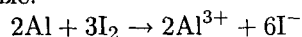
- 6.17** Любая граница между растворимыми и нерастворимыми частицами зависит от концентрации растворимой формы в растворе. Например, можно рассмотреть линию, разделяющую $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв.})$ на рис. 6.13. Как показано в тексте, $E = E^\circ - (0,059 \text{ В}/2) \lg([\text{Fe}^{2+}]^2/[\text{H}_3\text{O}^+]^6)$ (см. разд. 6.10,б «Диаграммы Пурбэ»). Ясно, что потенциал при данном pH зависит от концентрации растворимой формы $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$. Границы между двумя растворимыми формами ($\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$) и между двумя нерастворимыми формами ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$) не зависят от $[\text{Fe}^{2+}]$.
- 6.18** Если ион металла координирован только молекулами воды, то потенциал, определенный из циклической вольтамперограммы (т. е. средняя точка между катодным и анодным пиками потенциала) должен быть равен значению, полученному из стандартного значения потенциала с учетом pH раствора. Однако, если присутствуют другие лиганды, измеряемый потенциал не соответствует стандартному значению. Действительно, восстановительный потенциал оказывается выше или ниже стандартного значения в зависимости от того, с каким ионом металла — окисленным или восстановленным — лиганд координирован прочнее.
- 6.19** Окисление металлического железа кислородом происходит даже в нейтральном водном растворе. Однако в присутствии растворенного CO_2 образуется некоторое количество кислоты (H_3O^+) и карбонат-ионов (CO_3^{2-}). Более низкое значение pH способствует процессу окисления. Присутствие карбонат-ионов также делает процесс окисления более выгодным, так как они образуют в водном растворе комплексы с катионами железа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Используя потенциалы восстановления для пар $\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}_4$ (щелочной раствор) и $\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ (кислый раствор), определите K_a для HNO_2 при 25°C .
- Рассмотрите диаграмму Латимера для самария, показанную ниже. Рассчитайте $[\text{Sm}^{3+}]$, если равновесная концентрация Sm^{2+} составляет 0,1 М при 25°C .

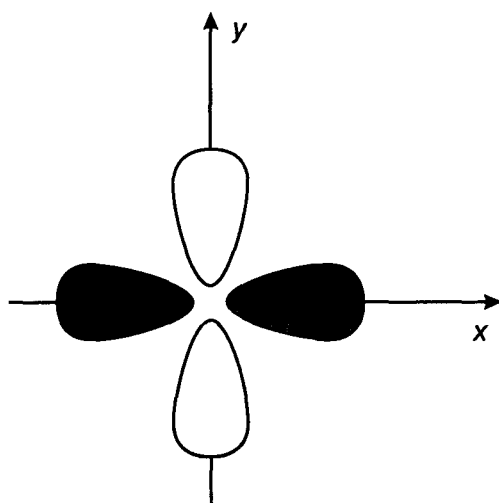


- 3 Рассчитайте потенциал для следующей реакции в кислом растворе, если концентрация продуктов реакции составляет 0,1 М (каждого). Примечание: Al и I₂ твердые.



- 4 Серная и азотная кислоты — сильные окислители, потому что ионы HSO₄[−] и NO₃[−] имеют больший восстановительный потенциал, чем H⁺ (т. е. H₃O⁺). Какие еще из перечисленных кислот являются окислителями: HCl, H₃PO₄, HIO₃, H₂S?
- 5 а) Постройте диаграмму Фроста для трех металлов *p*-блока Ga, In и Tl в кислом растворе. б) Может ли избыток металлического галлия быть использован для полного восстановления Tl³⁺ до металла? Дайте подробное объяснение.
- 6 а) Постройте диаграмму Фроста для трех металлов 6-ой группы Cr, Mo и W в кислом растворе. б) Объясните, используя вашу диаграмму, почему Cr(VI) — очень сильный окислитель, а W(VI) окислителем не является.
- 7 Объясните влияние повышения pH на восстановительный потенциал следующих пар: S₈/S^{2−}, NO₃[−]/NO₂[−], I₂/I[−]. Рассмотрите кислотно-основные реакции по Брэнстеду, в которых может участвовать любая из перечисленных частиц.
- 8 Напишите уравнения следующих реакций, протекающих в водных растворах: а) кислый раствор V³⁺ добавляют к избытку кислого раствора Fe³⁺; б) щелочной раствор FeSO₄ добавляют к избытку щелочного раствора ClO[−]; в) серу добавляют в щелочной раствор Na₂S₂O₃; г) мышьяк добавляют в кислый раствор Ag⁺.
- 9 Рассчитайте *E* для пары HPO₃[−]/P₄, когда [OH[−]] = 2,50 М и [HPO₃^{2−}] = 1 М.
- 10 Используя диаграмму Латимера для плутония в кислых растворах (приложение 2), ответьте на следующие вопросы. а) Будет ли металлический Pu реагировать с водой? б) При каких значениях pH наименее вероятно диспропорционирование PuO₂⁺ на Pu⁴⁺ и PuO₂²⁺?

7 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ

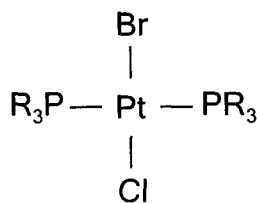


Многие свойства комплексов *d*-металлов можно понять, рассматривая относительные энергии пяти *d*-орбиталей, которые являются частью валентных оболочек атомов или ионов *d*-металлов. Это относится к их структуре, спектрам, магнитным свойствам, термодинамическим и кинетическим аспектам их реакционной способности. Лиганды в октаэдрических комплексах обычно размещают на осях *x*, *y* и *z*. Тогда $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь металла, показанная слева, образует разрыхляющую σ -МО металл–лиганд.

ВОПРОСЫ

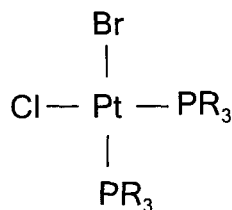
В7.1 Два квадратных плоских изомера $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{BrCl}]$ показаны ниже. Данные ЯМР указывают, что А является *транс*-изомером, так как два триалкилфосфиновых лиганда занимают противоположные вершины квадрата. Изомер В является *цис*-изомером. Заметим, что два фосфиновых лиганда в *транс*-изомере связаны элементами симметрии, которыми обладает эта молекула с точечной группой C_{2v} , а именно осью C_2 (ось Cl–Pt–Br) и плоскостью σ_v , перпендикулярной плоскости молекулы. Следовательно, им соответствует один и тот же химический сдвиг в спектре ЯМР ^{31}P этого соединения. Два фосфиновых лиганда в *цис*-изомере не связаны плоскостью симметрии σ , которой обладает

эта молекула с точечной группой C_s . Так как они химически неэквивалентны, они дают отдельные группы сигналов в спектре ЯМР ^{31}P .



транс-[Pt(PR₃)₂BrCl]

A



цис-[Pt(PR₃)₂BrCl]

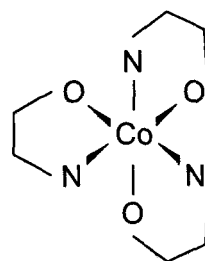
B

B7.2 а) Как и большинство комплексов Pt(II), молекула этого соединения является плоским квадратом. Префикс *цис* указывает на соседние позиции двух молекул H_2O и двух лигандов Cl^- . Формула этого соединения *цис*-[Pt(OH₂)₂Cl₂]. В названии комплексов *d*-металлов сначала перечисляются лиганды в таком порядке: анионы, нейтральные молекулы, катионы; затем указывается ион металла.

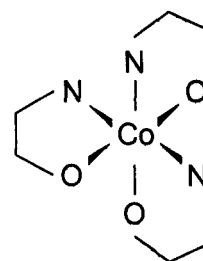
б) Это октаэдрический комплекс хрома(III). Суффикс *ат* указывает на общий отрицательный заряд комплексной частицы. Две молекулы NH_3 и четыре аниона NCS^- связаны с Cr(III). Лиганды NCS^- присоединены через атомы N (-изотиоцианато-, а не -тиоцианато-). Формула этого соединения [Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻. Отметим, что комплекс с таким составом может существовать в виде двух структурных изомеров: *цис*-[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻ и *транс*-[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻.

в) Это также октаэдрический комплекс. Центральный ион — Rh(III), присутствуют три симметричных бидентатных лиганда, комплекс в целом не является анионом (-родий(III), а не -родат(III)). Так как для обозначения этилендиамина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) принято сокращение en, формула может быть записана как [Rh(en)₃]³⁺.

B7.3 Анион глицин является асимметричным бидентатным лигандом (он имеет нейтральный аминный донорный атом азота и отрицательно заряженный карбоксилатный донорный атом кислорода). В *гран*-изомере три возможных валентных угла N—Co—N равны ~90°, в то время как в *ос*-изомере два угла N—Co—N равны ~90°, а один — 180°. Если представить, что комплекс — сфера, три атома N в *ос*-изомере расположены по *меридиану*



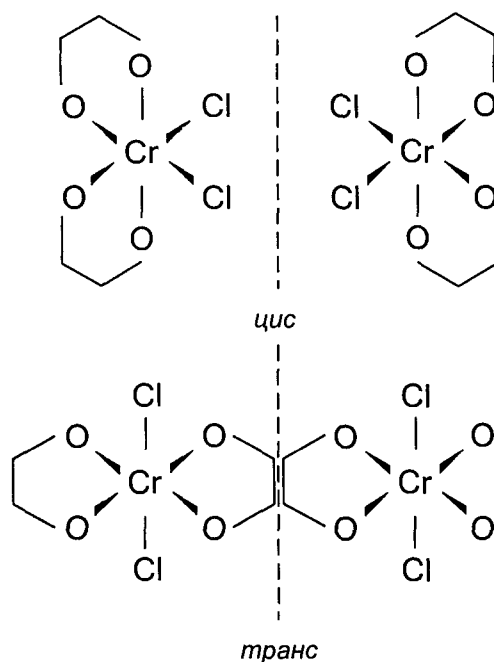
гран-[Co(gly)₃]



ос-[Co(gly)₃]

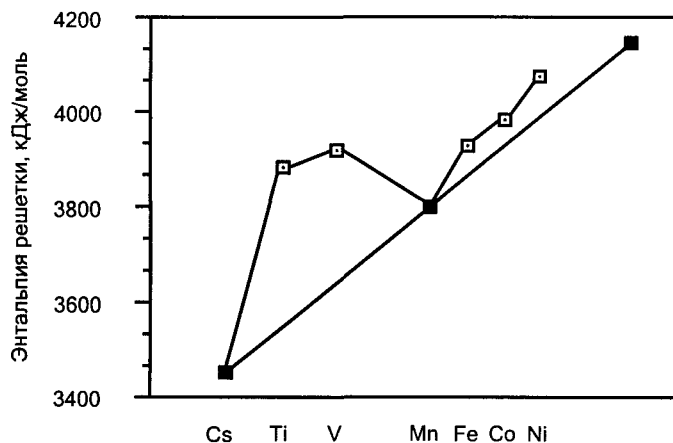
сферы (самый большой круг, который может быть изображен на поверхности сферы). В противоположность этому, три атома N в *гран*-изомере образуют одну из восьми треугольных граней октаэдра $[\text{Co}(\text{gly})_3]$.

- В7.4** а) Изображения комплекса и его зеркального отражения показаны на рисунке. Они не совмещаются друг с другом, следовательно, представляют собой два энантиомера. Таким образом, этот комплекс хиральный. Отметим, что он не обладает осями S_n , а имеет только одну ось C_2 . Точечная группа обоих энантиомеров — C_2 .
- б) Изображения этого комплекса и его отражения также показаны на рисунке. Они совмещаются друг с другом и, следовательно, представляют собой не два энантиомера, а один изомер. Так как этот комплекс ахиральный, он должен обладать по меньшей мере одной осью S_n . Действительно, он обладает тремя разными плоскостями симметрии σ , каждая из которых является осью S_1 .



- в) Это комплекс иона Rh(I) , который имеет электронную конфигурацию d^8 . Как обсуждалось в разд. 7.1,б «Координационное число четыре», d^8 -комплексы ионов металлов периодов 5 и 6 с КЧ 4 почти всегда имеют строение плоского квадрата, и $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ не является исключением. Объемные лиганды PR_3 располагаются в *цис*-положении относительно друг друга. Комплекс имеет симметрию C_s с плоскостью зеркального отражения, проходящей через атом родия и четыре связанных с ним атома лигандов. Плоский комплекс не может быть хиральным, независимо от его формы: квадрат, треугольник и т. д.

- В7.5** Поскольку каждый изотиоцианатный лиганд несет один отрицательный заряд, степень окисления иона марганца равна II. Поскольку Mn(II) имеет электронную конфигурацию d^5 , существует два возможных варианта октаэдрического комплекса: низкоспиновый ($t_{2g}^5 e_g^0$) с одним неспаренным электроном и высокоспиновый ($t_{2g}^3 e_g^2$) с пятью неспаренными электронами. Наблюдаемый магнитный момент составляет $6,06 \mu_B$, спиновая составляющая магнитного момента для пяти неспаренных электронов должна быть $(5 \cdot 7)^{1/2} = 5,92 \mu_B$. Следовательно, комплекс является высокоспиновым и имеет конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^2$.
- В7.6** Если бы отсутствовала энергия стабилизации полем лигандов (ЭСПЛ), энтальпии кристаллических решеток MF_2 увеличивались бы от Mn(II) к Zn(II) . Причина в том, что уменьшение ионного радиуса из-за увеличения $Z_{\text{эфф}}$ слева направо вдоль *d*-блока приводит к уменьшению расстояния $\text{M}-\text{F}$. Следовательно, можно ожидать, что ΔH_L для MnF_2 (2780 кДж/моль) будет меньше, чем ΔH_L для ZnF_2 (2985 кДж/моль). Кроме того, как обсуждалось для акваионов и оксидов, можно ожидать наличие дополнительного вклада ЭСПЛ для этих соединений.



Из табл. 7.4 видно, что ЭСПЛ равна 0 для Mn(II) , $0,4\Delta_o$ для Fe(II) , $0,8\Delta_o$ для Co(II) , $1,2\Delta_o$ для Ni(II) и 0 для Zn(II) . Отклонения наблюдаемых величин от прямой линии, соединяющей Mn(II) и Zn(II) , не соответствуют строго отношению $0,4 : 0,8 : 1,2$, но стоит отметить, что отклонение для Fe(II) меньше, чем для Ni(II) .

- В7.7** В спектре $[\text{Mo(CO)}_6]$ энергию ионизации $\sim 8 \text{ эВ}$ относят к t_{2g} -электронам, которые в большей степени принадлежат металлу. Наибольшая разница между фотоэлектронными спектрами ферроцена и магнезоцена наблюдается в области 6–8 эВ. Fe(II) имеет шесть *d*-электронов (подобно Mo(0)), а Mg(II) не имеет *d*-электронов. Следовательно, различия в области 6–8 эВ могут быть объяснены отсутствием у Mg(II) *d*-электронов.

В7.8 Обычно, когда квадратные комплексы присоединяют два лиганда (один выше, а второй ниже плоскости квадрата), $K_1 > K_2$. В данном случае, поскольку порядок обратный, структурная и (или) электронная перестройка должна происходить на второй стадии. Так как металл координирован жестким порфириновым макроциклом, значительные структурные изменения маловероятны. Однако электронная перестройка на d^6 -ионе Fe(II) происходит, что подтверждается превращением пятикоординационного *высокоспинового* ($t_{2g}^4 e_g^2$) комплекса в шестикоординационной *низкоспиновой* (t_{2g}^6). Изменение ЭСПЛ при переходе от высокоспинового d^6 -комплекса к низкоспиновому d^6 -комплексу составляет $0,4\Delta_o - 2,4\Delta_o = -2,0\Delta_o$. Это отрицательное изменение энтальпии делает ΔG для равновесия связывания второго лиганда более отрицательным, и $K_2 > K_1$.

УПРАЖНЕНИЯ

7.1 На рисунке, приведенном ниже, перечислены двухзарядные катионы d -металлов четвертого периода, а также указаны их электронные конфигурации d^n и номера групп. Катионы M^{2+} , которые образуют тетраэдрические (T_d) $[MX_4]^{2-}$ тетрагалогенидные комплексы, расположены в правой части ряда (см. разд. 7.1,б «Координационное число четыре»), это также отмечено на рисунке.

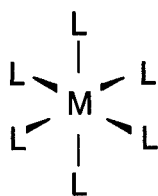
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc ²⁺ d^1	Ti ²⁺ d^2	V ²⁺ d^3	Cr ²⁺ d^4	Mn ²⁺ d^5	Fe ²⁺ d^6	Co ²⁺ d^7	Ni ²⁺ d^8	Cu ²⁺ d^9	Zn ²⁺ d^{10}
					T_d	T_d	T_d	T_d	T_d

7.2 а) Для квадратных комплексов наиболее характерна электронная конфигурация d^8 . Ею обладают ионы Rh⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺ и Au³⁺. Отметим, что Ni²⁺ также образует тетраэдрические комплексы с КЧ 4 (см. ответ к упражнению 7.1).

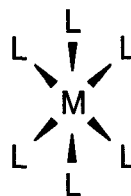
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
							Ni ²⁺		
						Rh ⁺	Pd ²⁺		
						Ir ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	

б) Некоторые примеры четырехкоординационных квадратных d^8 -комплексов: $\text{Rh}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (см. гл. 17), $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, *цис*- и *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, AuCl_4^- . См. также ответ на вопрос В7.1. Существует множество других примеров. Отметим, что NiCl_4^{2-} тетраэдрический, а не квадратный.

7.3 а) Большинство шестикoordинационных комплексов имеют или октаэдрическое, или тригонально-призматическое строение (см. рисунок).



Октаэдр



Тригональная призма

б) Тригональная призма встречается редко. Почти все шестикoordинационные комплексы — октаэдры.

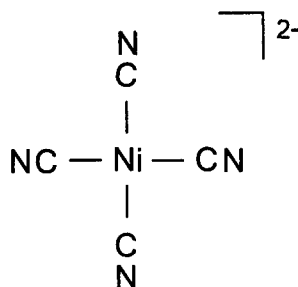
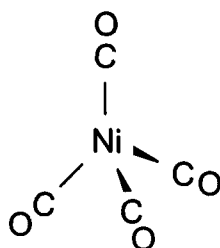
в) Некоторые примеры октаэдрических комплексов: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Существует и много других октаэдрических комплексов.

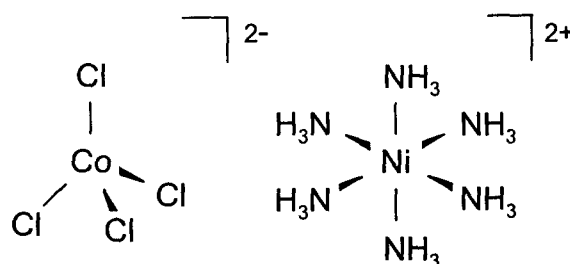
7.4 а) Название этого комплекса — тетракарбонилникель(0). Его тетраэдрическая структура показана на рисунке.

б) Название этого комплекса — тетрацианоникелат(2-). Отметим, что использование суффикса -ат (-никелат вместо -никель) означает отрицательный заряд комплексной частицы. Структура, представляющая собой плоский квадрат, показана на рисунке.

в) Название этого комплекса — тетрахлорокобальтат(2-). Его тетраэдрическая структура показана на рисунке.

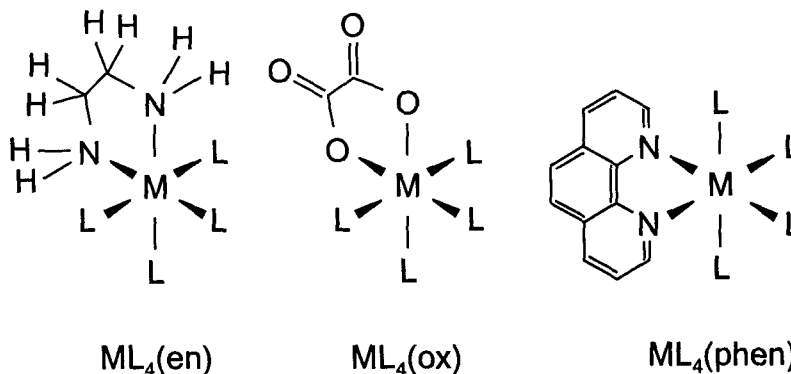
г) Название этого шестикoordинационного октаэдрического комплекса — гексаамминникель(2+). Его структура показана на рисунке.





7.5 Рисунки октаэдрических комплексов металла М для случаев а), б), в) показаны ниже.

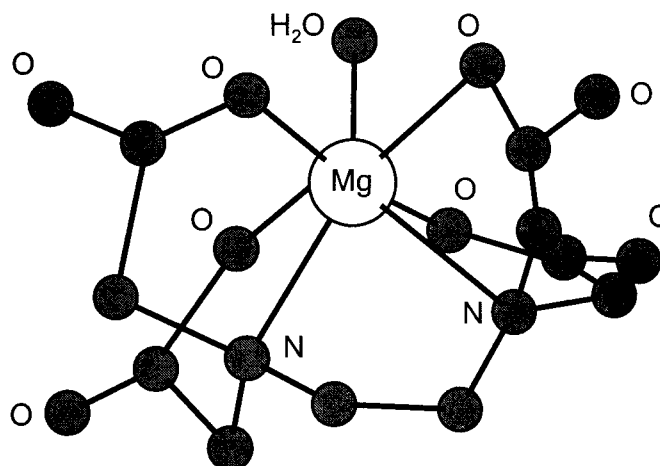
а) Бидентатный лиганд этилендиамин ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) занимает два координационных места. Для простоты обозначения атомов углерода этиленового мостика опущены. Образующийся пятичленный цикл неплоский: один атом С находится ниже, а второй выше плоскости, образованной М и двумя атомами N.



б) Бидентатный лиганд оксалат-анион ($\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) также занимает два координационных места. И в этом случае углеродные атомы лиганда показаны просто как точки. Благодаря делокализации π -системы лиганда, пятичленный цикл в этом случае *плоский*.

в) Бидентатный лиганд фенантролин занимает два координационных места.

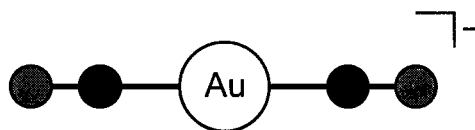
г) Пример комплекса с этилендиаминтетраацетатом ($\text{edta}^{4-} = (\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_2^{4-}$) показан ниже. Отметим, что $[\text{Mg}(\text{OH}_2)(\text{edta})]^{2-}$ является семикоординационным.



Структура аниона $[\text{Mg}(\text{OH}_2)(\text{edta})]^{2-}$. Водородные атомы для удобства не приводятся, символы углеродных атомов в edta^{4-} также опущены. Шестидентатный edta^{4-} почти окружает ион металла.

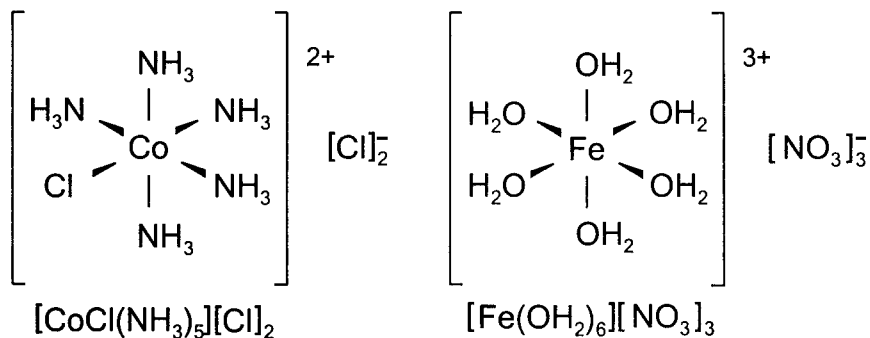
7.6

- а) Типичные плоские квадратные комплексы даны в ответе к упражнению 7.2. Структура одного из них, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, показана в ответе к упражнению 7.4. Его название — тетрацианоникелат(2-).
- б) Пример тригонально-призматического комплекса — $[\text{Re}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_3]$, структура которого очень похожа на структуру 12 в учебнике (см. разд. 7.1,6 «Координационное число шесть»). Его название — трис(малеонитрилдитиолато)рений(0).
- в) Практически все двухкоординационные комплексы линейны, среди них $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$. Название $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ — дицианоаурат(1-). Его структура показана ниже.

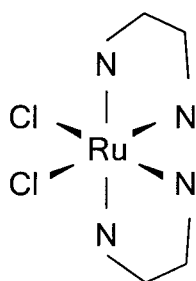


7.7

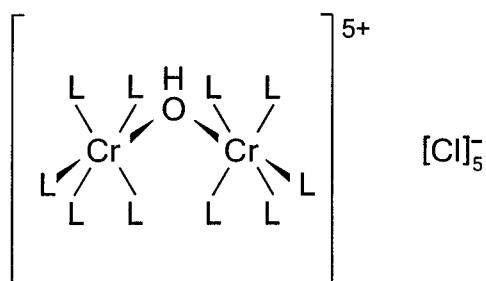
- а), б) Структуры этих двух соединений показаны ниже.



в), г) Эти структуры показаны ниже.

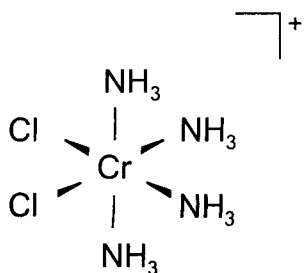


цис-[Ru(en)₂Cl₂]

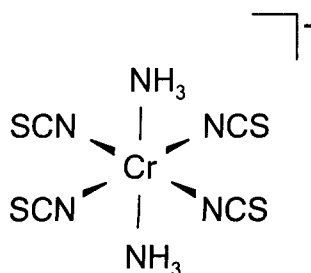


[(H₃N)₅Cr(μ-OH)Cr(NH₃)₅][Cl]₅ (L=NH₃)

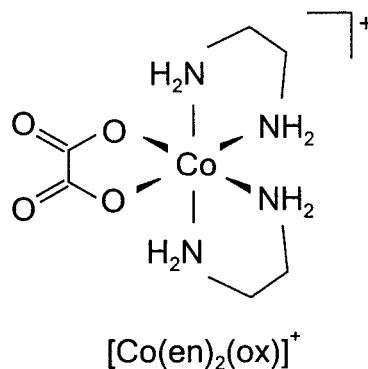
7.8 а) Этот комплекс содержит 1) два лиганда Cl⁻, т. е. дихлоро, 2) четыре лиганда NH₃, т. е. тетрааммин (но не тетраамин, тетрамин или тетрамин), 3) Cr³⁺ в комплексе, который не является анионом, т. е. хром(III). Объединяя 1), 2), 3) вместе, получаем название этого комплекса: *цис*-дихлоротетраамминхром(III). Отметим, что сначала названы лиганды-анионы, а затем нейтральные молекулы. Строение комплекса показано ниже.



цис-[Cr(NH₃)₄Cl₂]⁺

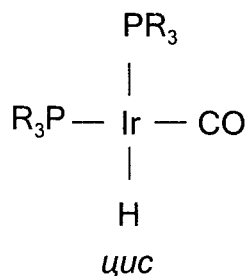
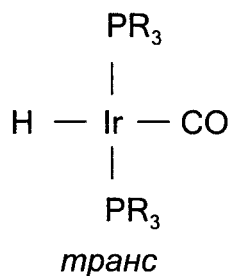
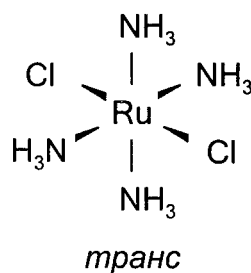
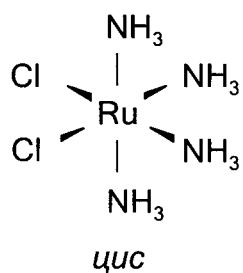


транс-[Cr(NH₃)₂(NCS)₄]⁻



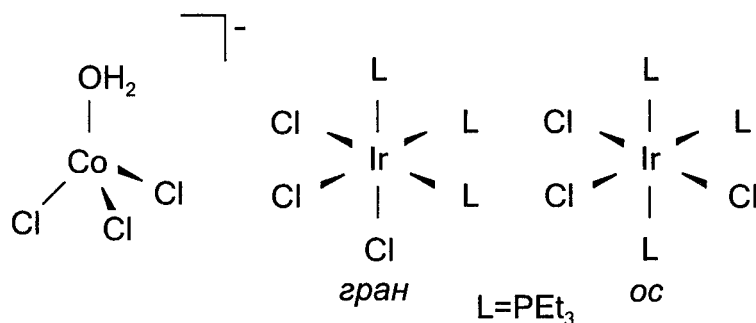
в) Этот комплекс содержит 1) лиганд оксалат-анион ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), т.е. оксалато, 2) два этилендиаминовых лиганда, т.е. бис(этилендиамин), 3) Co^{3+} в комплексе, который не является анионом, т.е. кобальт(III). Следовательно, название комплекса — оксалато-бис(этилендиамин)кобальт(III). Его строение показано выше. Стоит отметить, что для комплексов такого состава нет необходимости в использовании обозначений *цис*- или *транс*-, потому что ни один из двух типов бидентатных лигандов, присутствующих в комплексе, не может занимать две *транс*-позиции.

7.9 а), б) Для каждого соединения возможны *цис*- и *транс*-изомеры, как показано на рисунке.

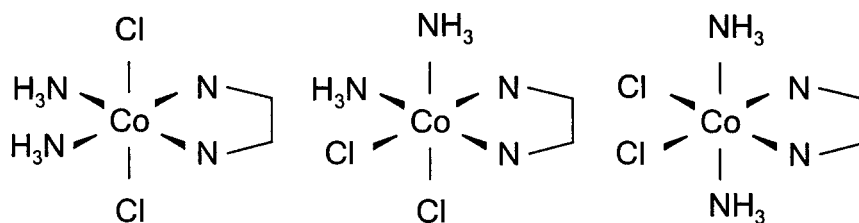


в) Возможен только один изомер (см. рисунок).

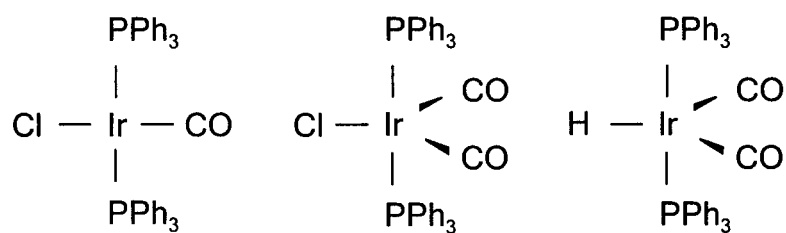
г) В данном случае возможны *гран*- и *ос*-изомеры (граневой и осевой), как это показано ниже.



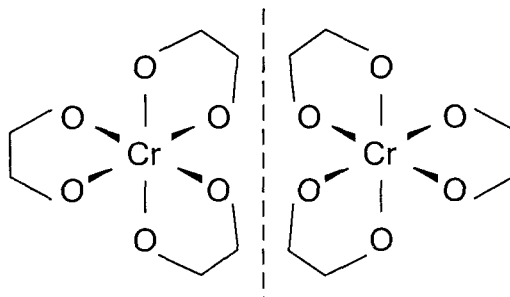
д) Здесь может быть три изомера. В одном из них два лиганда Cl^- располагаются в *транс*-положении друг к другу, в двух других — в *цис*-положении. Три изомера показаны ниже (заряд +1 для каждого из этих изомеров не указывается).



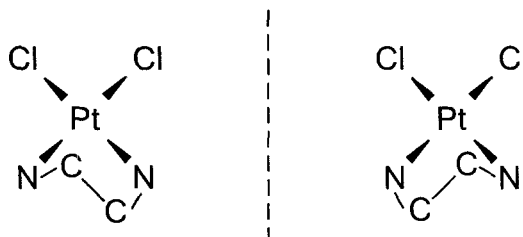
7.10 Структуры трех комплексов показаны ниже. Следует признать логичность расположения двух объемных трифенилфосфиновых лигандов напротив друг друга в двух тригонально-бипирамидальных комплексах. Названия этих трех комплексов (слева направо): хлорокарбонилбис(трифенилфосфин)иридий(I), хлоридикарбонилбис(трифенилфосфин)иридий(I), гидридодикарбонилбис(трифенилфосфин)иридий(I).



- 7.11 а) Все октаэдрические комплексы с тремя бидентатными лигандами хиральны, потому что они могут существовать в форме как правого, так и левого пропеллера; на рисунке изображены два несовместимых зеркальных отражения (оксалатные лиганды показаны в упрощенной форме и заряд комплекса 3– опущен).

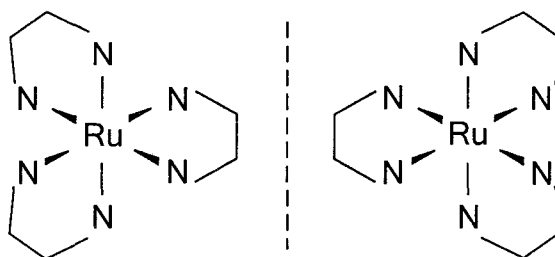


- б) Это четырехкоординационный комплекс d^8 -иона металла 6-го периода, так что он, несомненно, квадратный. Следует вспомнить из гл. 3, что плоские комплексы имеют по меньшей мере одну плоскость симметрии и не могут быть хиральными. В этом случае пятичленный хелатный цикл, образованный лигандом этилендиамином, не является плоским, следовательно, строго говоря, комплекс не является плоским. Он *может* существовать в виде двух энантиомеров с разными конформациями хелатного цикла, как показано ниже. Однако конформационные взаимопревращения этиленовых мостиков очень быстрые, так что два энантиомера не могут быть разделены.



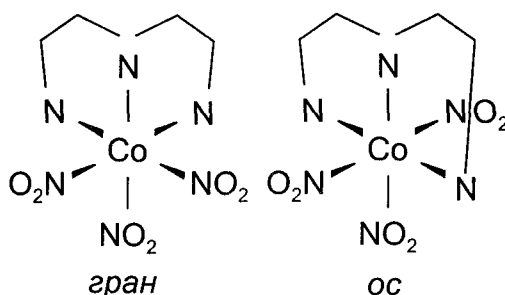
d - и l -[Pt(en)Cl₂]

- в) Этот комплекс имеет симметрию C_{2v} , поэтому не может быть хиральным. Ось C_2 совпадает с биссектрисой угла Cl–Rh–Cl, одна плоскость σ_v совпадает с плоскостью, образованной атомом Rh и двумя атомами Cl, другая плоскость σ_v перпендикулярна первой.
- г) Как сказано в ответе к пункту а), все октаэдрические комплексы с тремя бидентатными лигандами являются хиральными, и данный комплекс не исключение. Два несовместимых зеркальных отражения показаны на схеме (бипиридиновые лиганды изображены в упрощенной форме, заряды комплексов 3+ опущены).


 Δ - и Λ -[Ru(bipy)₃]³⁺

д) Изображение одного из энантиомеров этого комплекса приведено в учебнике (структура 28, см. разд. 7.2, в «Хелатные лиганды»). Если на этом рисунке поменять местами верхний и нижний атомы кислорода, вместе с их ацетатными группами, получится другой энантиомер.

е) Если не учитывать конформации пятичленных хелатных циклов, этот комплекс, показанный ниже, ахирален. Плоскость, перпендикулярная странице, которая включает центральный атом N диэтилентриамина и атом Co, является плоскостью симметрии этого комплекса (так как комплекс имеет симметрию C_s , эта плоскость является его единственным элементом симметрии).

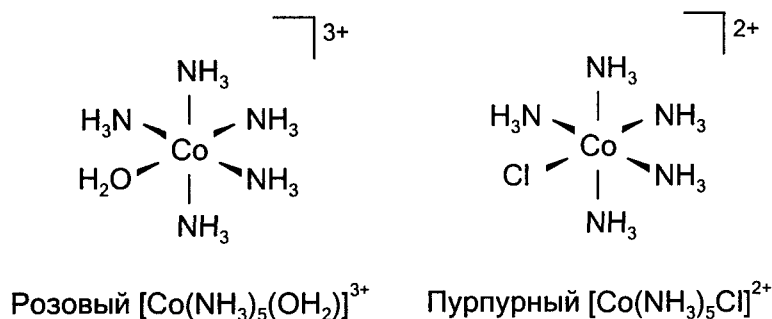


Если принять во внимание различные конформации этиленовых мостиков, возможно указать большее число стереоизомеров. Как объяснено в учебнике для этилендиаминa, этиленовые мостики подвергаются *быстрым* конформационным взаимопревращениям.

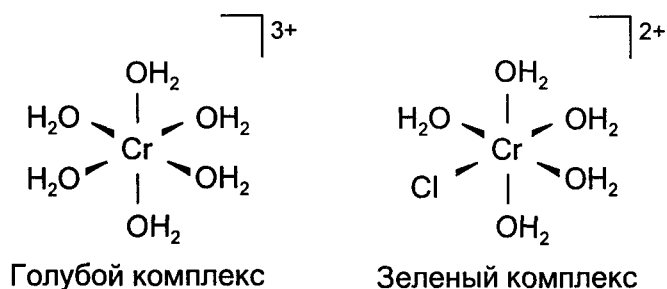
ж) Как и в предыдущем случае, если не учитывать конформации пятичленных хелатных циклов, этот комплекс, показанный выше, ахиральный. Плоскость, содержащая атом Co и все три атома N диэтилентриамина, является плоскостью симметрии комплекса, как и плоскость, содержащая атом Co и все три нитритных атома N. Без учета хелатных циклов этот комплекс принадлежит к точечной группе C_{2v} .

7.12 Поскольку розовый комплекс быстро дает 3 моль AgCl при титровании раствором AgNO₃, ионы Cl⁻ не могут быть координированы к иону Co³⁺, который образует инертные комплексы. Тогда они должны быть внешнесферными, а пять молекул аммиака и молекула воды представляют собой шесть лигандов в октаэдрическом комплексе. Пурпурное твердое вещество не содержит воды, поэтому один ион Cl⁻ должен быть координирован к Co³⁺. Строение этих двух комплексных ионов показано ниже. Название розового соединения — (хлорид

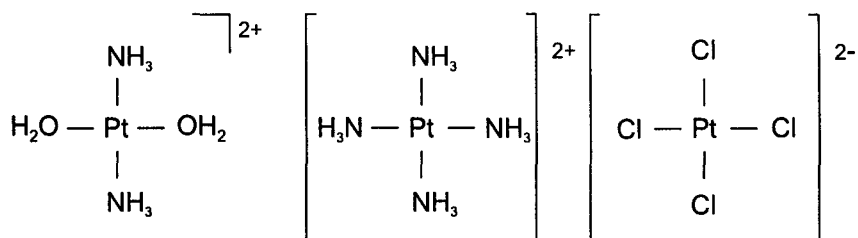
аквапентаамминкобальта(III). Название пурпурного соединения — хлорид хлоропентаамминкобальта(III). Точки используются в формулах комплексов, когда структура неизвестна или не уточнена.



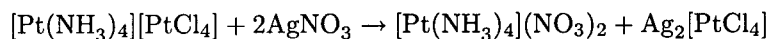
- 7.13 Данные по электропроводности подсказывают, что три иона Cl^- являются внешнесферными (т.е. они не координированы к иону Cr^{3+}), тогда голубое соединение должно содержать ион гексааквахром(III), показанный ниже. Зеленое соединение имеет меньшую электропроводность, из этого следует, что один или более ионов Cl^- координированы к Cr^{3+} , а внешнесферных ионов Cl^- становится меньше. Так как формула содержит пять молекул воды, можно предположить, что зеленое соединение содержит ион хлоропентааквахром(III), показанный ниже.



- 7.14 Тот факт, что данный комплекс не реагирует с этилендиамином, который не способен занимать два противоположных места в квадратном комплексе, подсказывает, что это *транс*-изомер. Название комплексного иона — диаквадиамминплатина(II). Его строение показано слева.

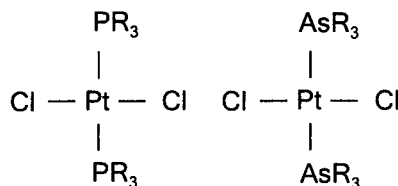


- 7.15 Реакция обмена с AgNO_3 дает возможность предположить присутствие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$:



Такой состав также объясняет тот факт, что не образуется AgCl . Название третьего изомера — тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II), строение двух квадратных комплексных ионов, которые составляют это соединение, показано выше (в центре и справа). Названия двух других комплексов — нитрат тетраамминплатины(II) и тетрахлороплатинат(II) серебра(I).

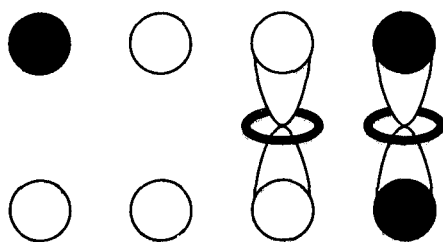
- 7.16 Комплексы не обладают дипольными моментами, следовательно, они являются *транс*-изомерами. Как обсуждалось в гл. 3, молекулы с симметрией C_{2v} , подобные *цис*-изомерам этих соединений, обладают дипольными моментами, в то время как молекулы с симметрией D_{2h} , подобные *транс*-изомерам, его не имеют. Строение *транс*- $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ и *транс*- $[\text{Pt}(\text{AsR}_3)_2\text{Cl}_2]$ показано на рисунке.



- 7.17 И в *цис*-, и в *транс*-изомере $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ элементы симметрии делают два фосфиновых лиганда эквивалентными. В *цис*-изомере ось C_2 и одна из плоскостей симметрии преобразуют два лиганда друг в друга. В *транс*-изомере их преобразуют центр инверсии, две разные оси C_2 и плоскость симметрии. Следовательно, оба изомера содержат только один тип фосфиновых лигандов и их спектры ЯМР ^{31}P качественно выглядят одинаково. Может существовать небольшая разница в химических сдвигах, но это так просто предсказать невозможно.
- 7.18 а) Как в предыдущем случае (см. ответ к упражнению 7.17), спектры ЯМР ^{31}P этих двух изомеров качественно выглядят одинаково, поэтому данный вид спектров ЯМР не может быть использован для различения двух изомеров. Однако *цис*-изомер (симметрия C_{2v}) содержит две различные пары карбонильных лигандов: одни расположены под углом 180° по отношению к фосфиновым лигандам, а другие — под углом 90° . Транс-изомер (симметрия D_{4h}) содержит только один тип карбонильных лигандов, потому что все они связаны осью C_4 . Следовательно, спектроскопия ЯМР ^{13}C может быть использована для различения изомеров, потому что в спектре *цис*-изомера два сигнала, а в спектре *транс*-изомера — только один сигнал.
- б) В этом случае спектры ЯМР ^{31}P обоих изомеров также содержат только один сигнал. Однако в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются два сигнала для изомера с фосфиновыми лигандами в экваториальной плоскости (эта молекула имеет симметрию C_{2v} и два типа лигандов CO), но только один сигнал для изомера с фосфиновыми лигандами в аксиальных позициях (эта молекула имеет симметрию D_{3h} , все лиганды CO

связаны осью C_3). Следовательно, как и в пункте а), спектроскопия ЯМР ^{13}C может быть использована для различения двух изомеров.

- 7.19 Этот комплекс имеет симметрию D_{4h} . Две линейные комбинации s -орбиталей атомов Р показаны ниже. Сферические орбитали σ -типа использованы в двух линейных комбинациях, которые имеют симметрии A_{1g} и A_{2u} , но σ -орбитали атомов Р могут быть также гибридными орбиталями. d_{z^2} -Орбиталь центрального атома W также имеет симметрию A_{1g} , поэтому она может образовать связывающую и разрыхляющую комбинации с A_{1g} -комбинацией орбиталей фосфора.



Крайняя левая комбинация — это линейная комбинация s -орбиталей атомов фосфора, относящаяся к типу симметрии A_{2u} . Соседняя комбинация s -орбиталей фосфора относится к типу A_{1g} . Далее показаны связывающая и разрыхляющая

молекулярные орбитали, образованные сложением и вычитанием A_{1g} -комбинации фосфора и d_{z^2} -орбитали металла.

- 7.20 а) Так как NH_3 — нейтральный лиганд, центральный ион в этом октаэдрическом комплексе Co^{3+} , который является d^6 -ионом. Аммиак располагается в середине спектрохимического ряда, однако, поскольку заряд иона $\text{Co} + 3$, то это комплекс сильного поля и, следовательно, низкоспиновый с $S = 0$ и без неспаренных электронов (конфигурация t_{2g}^6). ЭСПЛ составляет $6 \cdot (0,4\Delta_o) = 2,4\Delta_o$. Отметим, что это наибольшее возможное значение ЭСПЛ для октаэдрических комплексов.
- б) Ион железа в этом октаэдрическом комплексе, который содержит в качестве лигандов только нейтральные молекулы воды, является ионом Fe^{2+} , т. е. d^6 -ионом. Так как вода расположена ближе к концу спектрохимического ряда, чем аммиак (т. е. является лигандом более слабого поля, чем NH_3), и заряд центрального атома только $2+$, это комплекс слабого поля и, следовательно, высокоспиновый с $S = 2$ и четырьмя неспаренными электронами (электронная конфигурация $t_{2g}^4 e_g^2$). ЭСПЛ составляет $4 \cdot (0,4\Delta_o) - 2 \cdot (0,6\Delta_o) = 0,4\Delta_o$. Сравните это небольшое значение с большой величиной для низкоспинового d^6 -комплекса из пункта а).
- в) Ион железа в этом октаэдрическом комплексе, содержащем шесть отрицательно заряженных лигандов CN^- , является ионом Fe^{3+} , т. е. d^5 -ионом. Цианид-ион — лиганд очень сильного поля, это комплекс сильного поля, низкоспиновый с $S = 1/2$ и одним неспаренным электроном. Электронная конфигурация t_{2g}^5 , ЭСПЛ составляет $2,0\Delta_o$.
- г) Этот комплекс содержит шесть нейтральных лигандов NH_3 , ион — Cr^{3+} , т. е. d^3 -ион. Электронная конфигурация t_{2g}^3 , присутствуют три

неспаренных электрона, $S = 3/2$. Отметим, что для октаэдрических комплексов только ионы d^4 – d^7 могут образовывать или высокоспиновые, или низкоспиновые комплексы. Для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ЭСПЛ = $3 \cdot (0,4\Delta_o) = 1,2\Delta_o$. (Для конфигураций ионов d^1 – d^3 , d^8 и d^9 в октаэдрических комплексах возможно только одно спиновое состояние.)

д) Монооксид углерода (т.е. лиганд карбонил) является нейтральным, следовательно, это комплекс $\text{W}(0)$. Атом W в этом октаэдрическом комплексе имеет конфигурацию d^6 . Так как лиганды CO являются лигандами сильного поля (даже более сильного, чем CN^-), $\text{W}(\text{CO})_6$ — комплекс сильного поля и, следовательно, низкоспиновый, без неспаренных электронов (электронная конфигурация t_{2g}^6). ЭСПЛ = $6 \cdot (0,4\Delta_o) = 2,4\Delta_o$.

е) Ион железа в этом комплексе, содержащем четыре отрицательных лиганда Cl^- , является ионом Fe^{2+} , т.е. d^6 -ионом. Все тетраэдрические комплексы высокоспиновые, так как Δ_t намного меньше, чем Δ_o ($\Delta_t = (4/9)\Delta_o$, если ион металла, лиганды и расстояние металл — лиганд сохраняются постоянными), таким образом, для этого комплекса $S = 2$, он содержит четыре неспаренных электрона. Электронная конфигурация e^3t^3 . ЭСПЛ составляет $3 \cdot (0,6\Delta_t) - 3 \cdot (0,4\Delta_t) = 0,6\Delta_t$.

ж) Нейтральность лигандов CO требует, чтобы центральный атом был $\text{Ni}(0)$, который имеет d^{10} -конфигурацию. Независимо от геометрии, d^{10} -комплексы атомов или ионов металла не имеют неспаренных электронов, для них всегда ЭСПЛ = 0. И этот комплекс не является исключением.

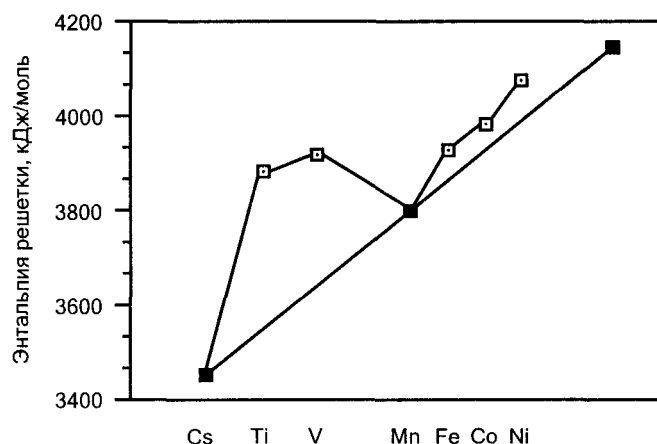
7.21 Ясно, что π -кислотность не может быть необходимым условием для расположения лиганда в начале спектрохимического ряда, так как H^- является лигандом очень сильного поля, но не является π -кислотой (он не имеет *низких по энергии* акцепторных орбиталей локальной π -симметрии). Однако лиганды, которые являются очень сильными σ -основаниями, повышают энергию e_g -орбиталей в октаэдрическом комплексе относительно энергии t_{2g} -орбиталей. Таким образом, существует два пути для увеличения значения Δ_o в комплексах: наличие лигандов, которые обладают π -кислотностью, или наличие лигандов, которые обладают высокой σ -основностью (конечно, некоторые лиганды, например CN^- , проявляют одновременно и π -кислотность, и относительно высокую σ -основность). В начале спектрохимического ряда также стоят алкильные анионы R^- (например, CH_3^-). Они не являются π -кислотами, но, подобно H^- , очень сильные основания.

- 7.22** Формула для спинового магнитного момента имеет вид $\mu_s = [(N)(N + 2)]^{1/2}$. Следовательно, спиновый вклад составляет:

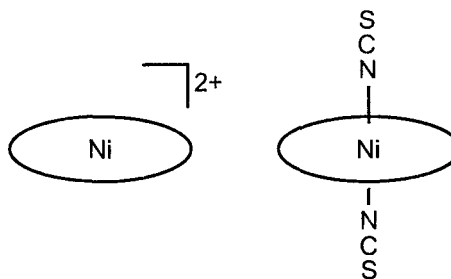
Комплекс	N	$\mu_s = [(N)(N + 2)]^{1/2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0	0
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	4	4,9
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1	1,7
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	3	3,9
$[\text{W}(\text{CO})_6]$	0	0
$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	4	4,9
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	0	0

- 7.23** Окраска комплексов металлов часто обусловлена переходами поля лигандов, т.е. переходами электронов с *d*-орбиталей одного типа на *d*-орбитали другого типа (например, с t_{2g} на e_g для октаэдрических комплексов или с e на t_2 для тетраэдрических комплексов). Из трех данных комплексов низшая энергия перехода, вероятно, у $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, потому что он тетраэдрический ($\Delta_T = (4/9)\Delta_O$), а Cl^- — лиганд слабого поля. Этот комплекс имеет синюю окраску, следовательно, его раствор поглощает более низкий по энергии красный свет и отражает излучение, дополнительное по цвету к красному, т.е. синее. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, вероятно, имеет более высокую энергию перехода, чем $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, так как NH_3 — лиганд более сильного поля, чем H_2O (см. табл. 7.3). Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ желтый, потому что только малая часть видимого света у синего края спектра поглощается раствором этого комплекса. Следовательно, оставшийся комплекс $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ розового цвета.

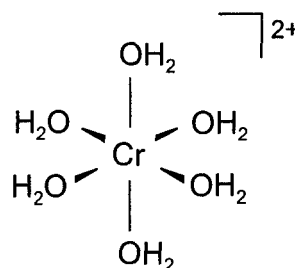
- 7.24** Как и в ответе на вопрос В7.6, следует рассматривать два фактора, которые приводят к заданным параметрам, представленным на графике: уменьшение ионного радиуса слева направо вдоль *d*-блока, приводящее к увеличению значений ΔH_L от CaO к NiO , и ЭСПЛ, которая меняется более сложным образом для высокоспиновых ионов металлов в октаэдрическом окружении, возрастая от d^0 до d^3 , затем уменьшаясь от d^3 до d^5 , затем вновь увеличиваясь от d^5 до d^8 и уменьшаясь вновь от d^8 до d^{10} . Прямая линия, соединяющая черные квадраты, отражает первый фактор, т.е. уменьшение ионного радиуса (последний черный квадрат не соответствует экспериментальной точке, это просто экстраполяция линии, соединяющей значения ΔH_L для CaO и MnO , для которых ЭСПЛ = 0). Отклонение значений ΔH_L для TiO , VO , FeO , CoO и NiO от прямой линии — это проявление второго фактора, т.е. ненулевого вклада ЭСПЛ для Ti^{2+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . В гл. 18 сказано, что TiO и VO имеют существенный вклад связи металл–металл, этот фактор также значим для их устойчивости.



- 7.25** Перхлорат ClO_4^- — очень слабый основной анион (поскольку HClO_4 очень сильная кислота Брэнстеда). Следовательно, в соединении, содержащем Ni(II) , нейтральный макроциклический лиганд и два аниона ClO_4^- вероятнее всего присутствуют четырехкоординационный квадратный комплекс Ni(II) (d^8) и два некоординированных перхлорат-аниона. Квадратные d^8 -комплексы диамагнитны (см. рис. 7.15), так как они имеют конфигурацию $(xz, yz)^4(xy)^2(z^2)^2$. Когда добавляется два лиганда SCN^- , они координируются к иону никеля, образуя тетрагональный (D_{4h}) комплекс с двумя неспаренными электронами (конфигурация $t_{2g}^6 e_g^2$).

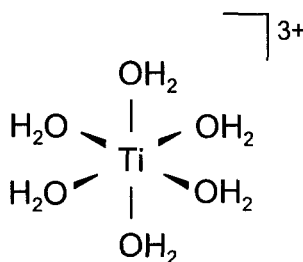


- 7.26** Основное положение теоремы Яна–Теллера состоит в том, что нелинейная молекула или ион, имеющие в основном состоянии вырожденные орбитали, неустойчивы по отношению к искажению, если при этом снимается вырождение. Высокоспиновый d^4 -комплекс $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ имеет орбитальное вырождение, так как единственный e_g -электрон может находиться или на d_{z^2} - или на $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях. Следовательно, по теореме Яна–Теллера, комплекс не должен иметь симметрию O_h . Тетрагональное искажение,

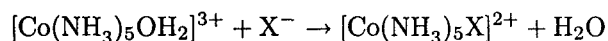


т.е. удлинение двух связей металл–лиганд, находящихся в *транс*-положении друг к другу, и укорочение четырех других, снимает вырождение. Это наиболее распространенный тип искажения октаэдрических высокоспиновых d^4 -комплексов и низкоспиновых d^7 - и d^9 -комплексов, которые обладают e_g -вырождением и демонстрируют заметное искажение Яна–Теллера. Предсказанная структура иона $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ с двумя удлиненными *транс*-связями Cr–O (удлинение сильно преувеличено) приведена ранее.

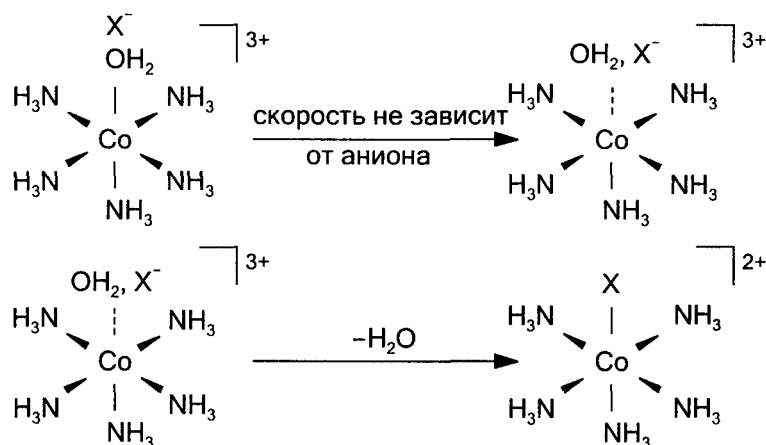
- 7.27 Предполагается, что это наблюдение нужно объяснить с помощью теоремы Яна–Теллера. Основное состояние $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, который является d^1 -комплексом, не относится к конфигурациям, которые обычно приводят к заметному искажению Яна–Теллера (три основных случая, когда это происходит, перечислены в ответе к упражнению 7.26). Однако возбужденное электронное состояние $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ имеет конфигурацию $t_{2g}^0 e_g^1$, поэтому возбужденное состояние обладает e_g -вырождением. Следовательно, “единственный” электронный переход в действительности является наложением двух переходов: один из основного O_h -состояния иона в возбужденное O_h -состояние иона, а другой переход с более низкой энергией из основного O_h -состояния в более низкое по энергии искаженное возбужденное состояние иона (вероятно, D_{4h}). Поскольку эти два перехода имеют небольшую разницу в энергии, наложение полос приводит к появлению асимметричного пика поглощения.



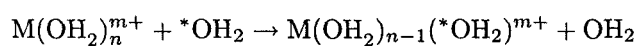
- 7.28 Уравнение обсуждаемой реакции имеет следующий вид ($X^- = \text{Cl}^-$, Br^- , N_3^- , SCN^-):



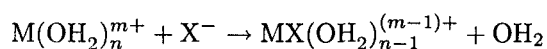
Так как константа скорости не зависит сильно от природы входящего лиганда, вероятно, процесс не является ассоциативным. Следовательно, он скорее всего, он диссоциативный.



- 7.29** Классификация комплекса как лабильного (время реакции < 1 мин) связано с оценкой его реакционной способности с различными партнерами. Так как скорость ассоциативной реакции сильно зависит от входящего лиганда, скорость замещения в акваионе может меняться на много порядков.



Может быть ассоциативной и медленной

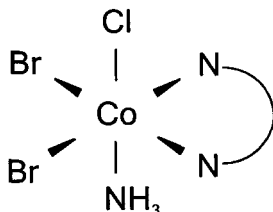


Может быть ассоциативной и быстрой

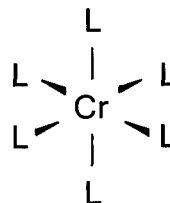
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Назовите и нарисуйте структуры, включая все изомеры, следующих комплексов: а) $[\text{ReO}_4]^-$; б) $[\text{NbCl}_6]^-$; в) $[\text{Co}(\text{trien})(\text{CN})_2]^+$; г) $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2\text{Cl}]$; д) $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$; е) $[\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}_3]^+$; ж) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.
- Для каждого комплекса из предыдущего вопроса укажите *d*-электронную конфигурацию и спиновую составляющую магнитного момента.

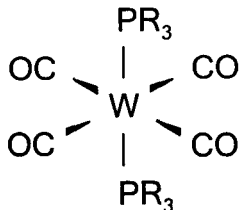
- 3 а) Назовите комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{en})\text{BrCl}_2]$. б) Нарисуйте все возможные октаэдрические геометрические изомеры (один из них показан ниже). в) Определите, какие из изомеров хиральны, а какие — нет.



- 4 Многие d^9 -комплексы четырехкоординированной меди(II) не являются ни квадратными, ни тетраэдрическими, а имеют промежуточную геометрию. Какой из комплексов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ с большей вероятностью близок к тетраэдрическому? Объясните свой выбор.
- 5 Всегда ли возможно по данным магнитных измерений определить, является ли новый комплекс Fe(II) октаэдрическим или тетраэдрическим? Объясните свой ответ.
- 6 Шестикоординационный октаэдрический комплекс Cr(II) имеет шесть одинаковых лигандов и шесть равных расстояний Cr—L. Что можно сказать о спиновом магнитном моменте этого комплекса? Объясните свой ответ.

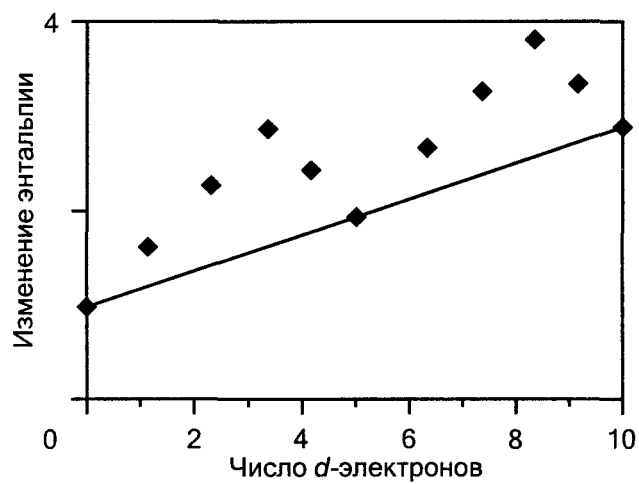


- 7 Спектр поглощения $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ имеет полосу с максимумом при $20\,300\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 7.10). Будет ли ν_{max} меньше, больше или равной $20\,300\text{ см}^{-1}$ в спектре $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$? Объясните свой ответ.
- 8 Рассмотрите комплекс *транс*- $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2]$, который имеет приближительную симметрию D_{4h} . Вспомните, что обычно главную ось молекулы обозначают как ось *z*. Нарисуйте молекулярные π - и π^* -орбитали металл–лиганд, включающие *xy*-орбиталь металла и карбонильные лиганды. Тщательно укажите относительные размеры облаков нарисованных орбиталей.



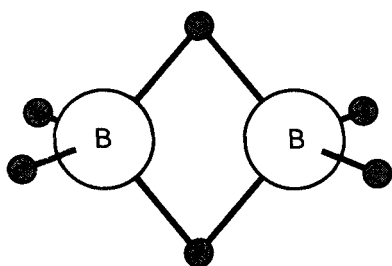
- 9 Графики, подобные приведенному ниже, получаются во многих случаях, когда значения ΔH для металлов *d*-блока соотносят с числом *d*-электронов (например, см. рис. 7.12). В этих случаях ионы металлов

всегда высокоспиновые. Нарисуйте график для случая, когда все ионы металлов низкоспиновые.



- 10 Определите, какой акваион в каждой из приведенных пар обменивает лиганд (воду) быстрее и почему: а) Al^{3+} или In^{3+} ; б) Ca^{2+} или Zn^{2+} ; в) Ni^{2+} или Cr^{3+} ; г) Cu^{2+} или Zn^{2+} .

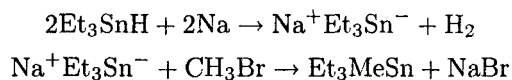
8 ВОДОРОД



Диборан B_2H_6 — простейший представитель большого класса электронодефицитных гидридов бора. Как и все эти соединения, он имеет положительную стандартную свободную энергию образования и не может быть получен напрямую из бора и водорода. Мостиковые связи B—H длиннее и слабее, чем концевые связи B—H (1,32 и 1,19 Å).

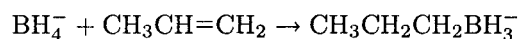
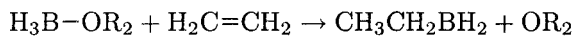
ВОПРОСЫ

- В8.1** а) $Ca(тв.) + H_2(г.) \rightarrow CaH_2(тв.)$. Это реакция активного *s*-металла с водородом, таким путем получают солеобразные гидриды металлов.
 б) $NH_3(г.) + BF_3(г.) \rightarrow H_3N-BF_3(тв.)$. Это реакция основания Льюиса и кислоты Льюиса. Продукт реакции — кислотно-основный комплекс Льюиса.
 в) $LiOH(тв.) + H_2(г.) \rightarrow$ нет реакции. Хотя водород может выступать как окислитель (например, реагирует с Li с образованием LiH) или как восстановитель (например, с O_2 образует воду), он не может выступать как кислота или основание Брэнстеда или Льюиса. Он не реагирует с сильными основаниями, например LiOH, или сильными кислотами.
- В8.2** Способ получения может быть следующим:

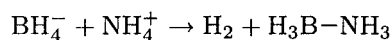


- В8.3** Аналогичная реакция приведена в разд. 8.9,г и воспроизведена ниже. Ион BH_4^- также может добавлять связь B—H на конце двой-

ной связи C=C за счет переноса гидрид-иона. Продукт реакции — алкилтригидроборат-ион.

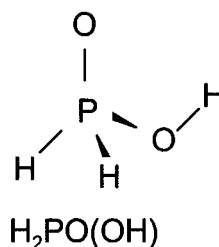
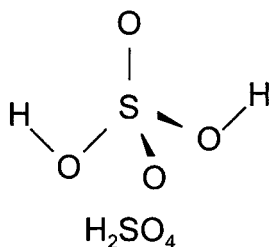


Реакция LiBH_4 с NH_4Cl — это реакция тетрагидроборат-иона с кислотой Брёнстеда NH_4^+ . Продуктами являются молекулярный водород и кислотно-основной комплекс Льюиса аммиак-боран (боразан).



УПРАЖНЕНИЯ

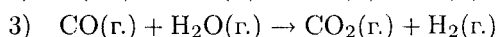
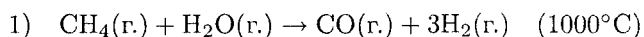
- 8.1 а) Когда водород менее электроотрицателен, чем другой элемент в бинарном соединении (H — 2,20, S — 2,58, см. табл. 1.8), его степень окисления равна +1. Следовательно, степень окисления серы в сероводороде (сульфиде) составляет −2.
- б) В этом случае водород (2,20) является более электроотрицательным из двух элементов (K — 0,82), поэтому его степень окисления равна −1. Следовательно, степень окисления калия в гидриде калия составляет +1.
- в) Электроотрицательность рения не указана в табл. 1.8. Однако, поскольку он является металлом, резонно предположить, что он менее электроотрицателен, чем водород. Следовательно, степень окисления водорода −1, а атома рения в ионе $[\text{ReH}_9]^{2-}$ — +7.
- г) Строение молекулы серной кислоты показано ниже. Так как атомы водорода связаны с высокоэлектроотрицательными атомами кислорода, их степень окисления равна +1. Кроме того, поскольку кислород всегда имеет степень окисления −2 (кроме O_2 и пероксидов), степень окисления серы +6.



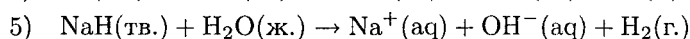
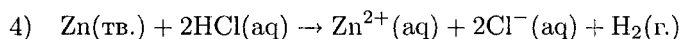
- д) Строение молекулы гипофосфористой кислоты (также называемой фосфорноватистой кислотой) показано выше. Присутствует два типа водородных атомов. Тот, который связан с атомом кислорода, имеет степень окисления +1. Атомы водорода второго типа, связанные с атомом фосфора, представляют проблему, потому что электроотрицательности фосфора (2,19) и водорода (2,20) чрезвычайно близки. Если для

этих двух атомов водорода предположить степень окисления +1, а для кислорода –2, то атом фосфора в $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ имеет степень окисления +1.

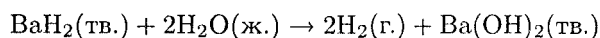
- 8.2** Как обсуждалось в разд. 8.3 «Свойства и реакции молекулярного водорода», в промышленности водород получают тремя способами: 1) паровой конверсией метана, 2) реакцией получения водяного газа, 3) восстановлением H_2O с помощью CO . Соответствующие уравнения реакций таковы:



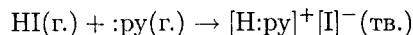
Эти реакции не очень удобны для получения малых количеств водорода в лаборатории. Вместо них используют 4) обработку активного металла (например, цинка) кислотой или 5) обработку гидрида металла водой. Для этих реакций уравнения следующие:



- 8.3** а) Для ответа на этот вопрос см. рис. 8.2.
 б) Для ответа на этот вопрос см. табл. 8.6.
 в) Молекулярные гидриды характерны для элементов групп с 13/III по 17/VII. Гидриды элементов группы 13/III электронодефицитные, группы 14/IV — “электроноточные”, гидриды элементов групп с 15/V по 17/VII — электроноизбыточные.
- 8.4** а) BaH_2 — гидрид бария; солеобразный (ионный) гидрид.
 б) SiH_4 — силан, “электроноточный” молекулярный гидрид.
 в) NH_3 . Это соединение широко известно как аммиак, его систематические названия — азан или нитран. Аммиак — электроноизбыточный молекулярный гидрид.
 г) AsH_3 . Это соединение обычно называют арсин, его систематическое название — арсан. Он также относится к электроноизбыточным молекулярным гидридам.
 д) $\text{PdH}_{0,9}$ — гидрид палладия, металлоподобный гидрид.
 е) HI . Это соединение хорошо известно под названием иодистый водород, его систематическое название — иодан. Он также является электроноизбыточным молекулярным гидридом.
- 8.5** а) Гидрид бария — хороший пример, потому что он взаимодействует с протонсодержащими соединениями (например, водой), образуя водород:

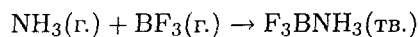


б) Хороший пример — иодистый водород, потому что он отдает свой протон различным основаниям, включая пиридин (:py):



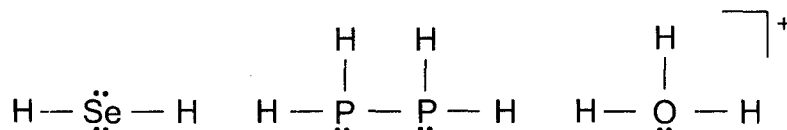
в) Хороший пример — соединение $\text{PdH}_{0,9}$.

г) Аммиак — хороший пример, потому что он образует комплексы кислота-основание с различными кислотами Льюиса, включая BF_3 :



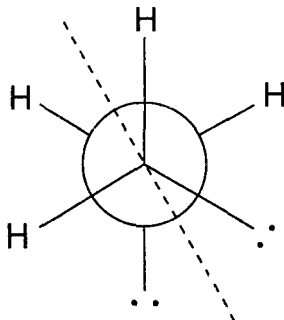
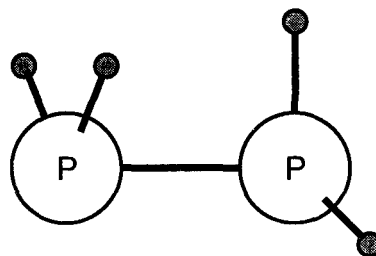
8.6 Из соединений, перечисленных в упражнении 8.4, BaH_2 и $\text{PdH}_{0,9}$ — твердые вещества, жидкостей среди них нет, а SiH_4 , NH_3 , AsH_3 и HI — газы (см. рис. 8.3). Только $\text{PdH}_{0,9}$, вероятно, является хорошим проводником электричества.

8.7 Структуры Льюиса этих трех соединений показаны ниже:



В соответствии с моделью ОЭПВО (разд. 3.3), H_2Se должен иметь угловое строение, он принадлежит к точечной группе C_{2v} ; H_3O^+ должен быть тригональной пирамидой (подобно NH_3), он принадлежит к точечной группе C_{3v} ; каждый атом фосфора в P_2H_4 должен иметь локальное пирамидальное окружение. Если молекула принимает скошенную конформацию (см. диаграмму Ньюмена ниже), то она принадлежит к точечной группе C_2 (ось C_2 делит пополам связь $\text{P}-\text{P}$).

Строение молекулы P_2H_4 . Длины связей $\text{P}-\text{P}$ и $\text{P}-\text{H}$ равны 2,22 и 1,42 Å соответственно, а все углы $\text{P}-\text{P}-\text{H}$ приблизительно 94° (сравните со строением PH_3 , у которого углы $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ равны $93,8^\circ$ (см. табл. 8.3)).



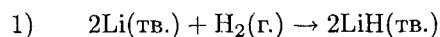
Проекция Ньюмена для скошенной конформации (*gauche*-конформации) P_2H_4 . Единственный элемент симметрии этой структуры — ось C_2 , которая делит пополам связь $\text{P}-\text{P}$. Следовательно, она имеет симметрию C_2 .

- 8.8 Реакции а) и в) приводят к образованию и атомов H, и атомов D на поверхности металла. Рекомбинация этих атомов дает статистическое распределение: H₂ (25%), HD (50%) и D₂ (25%). Однако в реакции б) используется источник протонов, который на 100% состоит из ²H⁺ (т.е. D⁺), а источник гидрид-ионов на 100% состоит из ¹H⁻: D₂O(ж.) + NaH(тв.) → HD(г.) + NaOD(тв.)

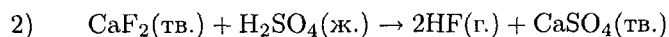
Сокращенная форма уравнения: $D^+ + H^- \rightarrow HD$

Таким образом, реакция б) дает 100% выход HD без примесей H₂ и D₂.

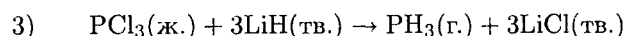
- 8.9 Из перечисленных соединений соединение олова с наибольшей вероятностью участвует в радикальных реакциях с алкилгалогенидами. Причина в том, что связь Sn—H в (CH₃)₃SnH менее полярна и слабее, чем связи O—H, N—H или Si—H. Образование радикалов включает гомолитический разрыв связи между центральным атомом и водородом, а более слабая и неполярная связь подвергается гомолизу наиболее легко.
- 8.10 а) Кислотность соединений EH_n увеличивается в p-блоке вниз по группе главным образом потому, что уменьшение энтальпии связи E—H понижает сродство к протону у [EH_{n-1}]⁻ (E — элемент p-блока). Следовательно, порядок увеличения кислотности такой: H₂O < H₂S < H₂Se. б) Как правило, мягкий характер усиливается вниз по группе, поэтому из трех перечисленных соединений самое жесткое основание — H₂O. Порядок усиления основности по отношению к жестким кислотам такой: H₂Se < H₂S < H₂O.
- 8.11 Существует три основных метода синтеза бинарных соединений водорода: 1) прямое взаимодействие простых веществ, 2) протонирование основания Брэнстеда, 3) обменные реакции с использованием таких веществ, как LiH, NaBH₄ или LiAlH₄. Первый метод ограничен теми бинарными соединениями водорода, для которых Δ_fG < 0, например:



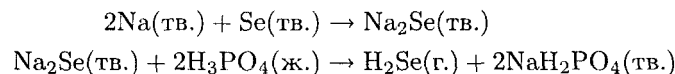
Второй метод можно использовать для получения соединений EH_n, когда доступен источник анионов Eⁿ⁻, например:



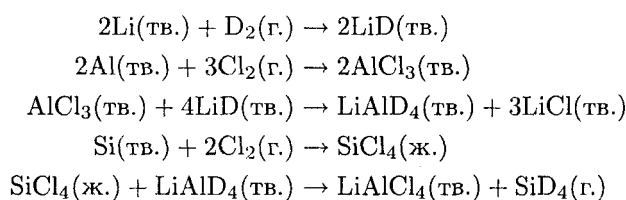
На этом методе основано почти все промышленное производство фтористого водорода. Третий метод может быть использован для превращения хлоридов многих элементов E в соответствующие гидриды, как в следующем примере:



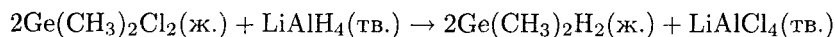
- 8.12 а)** Так как для селеноводорода $\Delta_f G^\circ < 0$ (см. табл. 8.6), он не может быть получен из селена и водорода. Однако его можно получить протонированием солей аниона Se^{2-} , например:



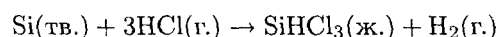
- б)** Для соединений SiCl_4 и LiAlH_4 $\Delta_f G^\circ < 0$, поэтому они могут быть получены из простых веществ. При их взаимодействии получается SiH_4 . Следовательно, для получения SiD_4 может быть использована следующая схема:



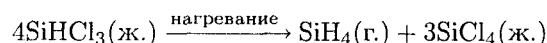
- в)** Опять можно использовать LiAlH_4 для проведения обмена H/Cl , например:



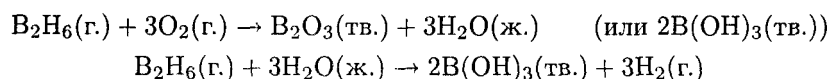
- г)** Эта реакция включает окисление Si действием HCl . При этом происходит восстановление H^+ :



При нагревании трихлорсилана протекает реакция перераспределения:



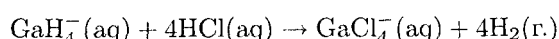
- 8.13** Нет, это соединение так энергично взаимодействует с воздухом, что самопроизвольно воспламеняется на воздухе (соединения, которые ведут себя подобным образом, называются пирофорными). Это соединение может одновременно взаимодействовать и с кислородом, и с влагой воздуха:



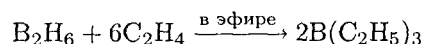
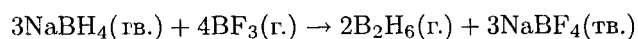
Для того чтобы переместить диборан из колбы, в которой он хранится под давлением 200 торр, в реакционный сосуд, содержащий диэтиловый эфир, нужно сначала охладить реакционный сосуд жидким азотом до -196°C (77 K). При этом эфир затвердеет. Затем с помощью вакуумной системы надо удалить из реакционного сосуда все неконденсируемые газы (например, N_2). Продолжая охлаждать жидким азотом реакционный сосуд, следует отсоединить вакуумную систему от реакционного сосуда и соединить сосуд с колбой для хранения. При этой

температуре диборан полностью конденсируется в реакционном сосуде. После герметизации сосуда (с помощью клапана) его можно отогреть до комнатной температуры, при этом получится *раствор* диборана в диэтиловом эфире.

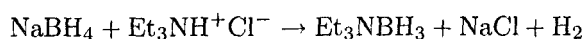
- 8.14 Так как Al наименее электроотрицательный из этих трех элементов (B — 2,04, Al — 1,61, Ga — 1,81, см. табл. 1.8), связи Al—H в AlH_4^- более склонны к отщеплению иона H^- , чем связи B—H в BH_4^- или Ga—H в GaH_4^- . Следовательно, ион AlH_4^- — наиболее сильный восстановитель. Реакция GaH_4^- с водным раствором HCl имеет следующий вид:



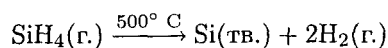
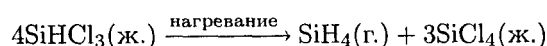
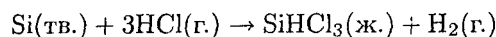
- 8.15 а) Очень удобный путь получения алкильных соединений бора — гидроборирование; т.е. присоединение олефина по связи B—H. Сначала нужно получить диборан B_2H_6 взаимодействием NaBH_4 с BF_3 . Это соединение надо очистить многостадийной перегонкой в вакуумной системе. Затем оно обрабатывается шестью эквивалентами этена (этилена) для получения триэтилборана, который также надо очищать в вакуумной системе. Уравнения этих двух стадий реакции таковы:



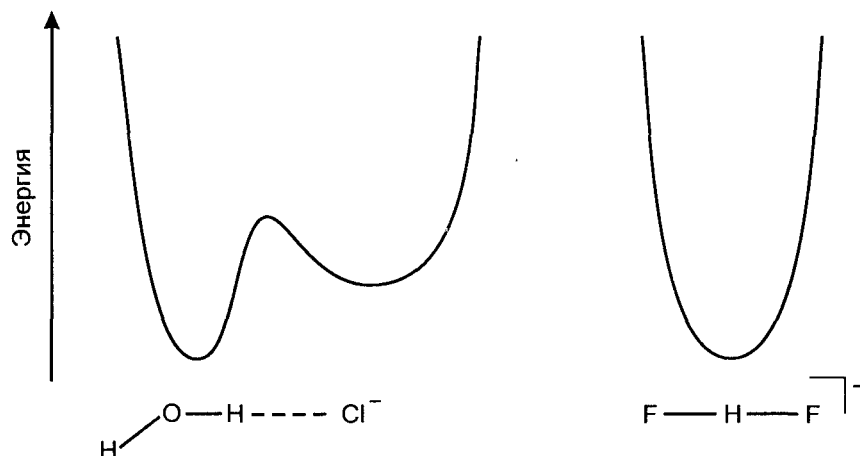
б) В этом случае необходимо расщепить одну связь B—H в тетрагидроборат(1-)-анионе и затем ввести амин. Это можно выполнить в одну стадию при добавлении соли алкиламмония к NaBH_4 . Кислотный атом водорода иона алкиламмония отщепляет гидрид-ион H^- от BH_4^- при этом выделяется H_2 , а образующиеся кислота Льюиса (B_2H_6) и основание Льюиса (Et_3N) дают комплекс:



- 8.16 Неочищенный кремний обрабатывают газообразным HCl (но не водным раствором HCl), при этом образуется SiHCl_3 , который при умеренно высокой температуре подвергается реакции перераспределения с образованием SiH_4 (силан) и SiCl_4 . Эти два соединения разделяют фракционной дистилляцией (их температуры кипения при н. у. равны -112°C и 58°C соответственно), и высокоочищенный SiH_4 разлагают при 500°C на чистый Si и H_2 . Уравнения реакций для этого процесса приведены ниже:



- 8.17** Наиболее существенное различие между водородными соединениями элементов второго и третьего периодов связано с их относительной устойчивостью. Для соединений элементов второго периода, за исключением B_2H_6 , $\Delta_f G^\circ < 0$ (см. табл. 8.6). Аналогичные соединения элементов третьего периода имеют или значительно меньшие по абсолютной величине отрицательные значения $\Delta_f G^\circ$, или $\Delta_f G^\circ > 0$ (сравните HF и HCl , для которых $\Delta_f G^\circ$ равны $-273,2$ и $-95,3$ кДж/моль, и NH_3 и PH_3 , для которых $\Delta_f G^\circ$ равны $-16,5$ и $+13,4$ кДж/моль). Другое важное химическое отличие состоит в том, что соединения элементов второго периода являются более слабыми кислотами Брэнстеда и более сильными основаниями Брэнстеда, чем их аналоги в третьем периоде. Диборан B_2H_6 — газ, в то время как AlH_3 — твердое вещество. Метан CH_4 инертен к кислороду и воде, в то время как силан SiH_4 энергично реагирует с обоими. Валентные углы в водородных соединениях элементов второго периода отражают больший вклад sp^3 -гибридизации, чем в аналогичных соединениях элементов третьего периода (сравните валентные углы $H-O-H$ и $H-N-H$ в молекулах воды и аммиака, которые равны $104,5^\circ$ и $106,6^\circ$ соответственно, с углами $H-S-H$ и $H-P-H$ в молекулах сероводорода и фосфина, которые составляют 92° и $93,8^\circ$ соответственно). Несколько соединений элементов второго периода, а именно HF , H_2O и NH_3 , образуют прочные водородные связи, тогда как аналогичные соединения элементов третьего периода не образуют эффективные водородные связи (см. рис. 8.3). Вследствие водородного связывания температуры кипения для HF , H_2O и NH_3 значительно выше, чем у их аналогов из третьего периода.
- 8.18** Это соединение называют клатратом (газовым гидратом) (см. раздел 8.4.6). Оно содержит “клетки” из молекул воды, связанных друг с другом водородными связями, каждая “клетка” окружает один атом криптона (сравните со структурой клатрата хлора, показанной на рис 8.8). Сильные диполь-дипольные взаимодействия удерживают “клетки” вместе, более слабое вандерваальсово взаимодействие удерживает атомы криптона в центрах “клеток”.
- 8.19** Существует два важных отличия между поверхностями потенциальной энергии водородной связи H_2O с ионом Cl^- и водородной связи в бифторид-ионе HF_2^- . Первое различие состоит в том, что поверхность для системы H_2O , Cl^- имеет двойной минимум (как и для большинства видов водородной связи), потому что это относительно слабая водородная связь, в то время как поверхность для бифторид-иона имеет единственный минимум (свидетельство прочности водородной связи). Второе различие состоит в том, что поверхность для системы H_2O , Cl^- несимметрична, поскольку протон связан с двумя разными атомами (кислород и хлор), тогда как поверхность для бифторид-иона симметрична. Эти две поверхности показаны ниже.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Как называются и какова приблизительная распространенность в природе трех изотопов водорода? Какой изотоп радиоактивен? Как он распадается и каков его период полураспада?
- 2 Напишите формулы висмутана, гидроксилamina, плюмбана, гидразина и диборана.
- 3 Объясните, почему только самые электроположительные элементы образуют солеобразные гидриды. Для ответа можно использовать цикл Борна-Габера.
- 4 Рассчитайте объем металлического палладия, необходимый для хранения 1 моль газообразного водорода. Плотность палладия 12 г/см^3 . Сравните ответ с объемом 1 моль жидкого водорода, плотность которого $0,07 \text{ г/см}^3$.
- 5 Напишите уравнения следующих реакций: а) $\text{Ca} + \text{HNO}_3 \rightarrow$; б) $\text{LiH} + \text{HOCl} \rightarrow$; в) $\text{I}_2 + \text{H}^- \rightarrow$; г) $\text{EtBH}_2 + \text{KH} \rightarrow$.
- 6 Обсудите процессы, в которых следующие вещества более активны, чем C_2H_6 : а) B_2H_6 ; б) N_2H_4 ; в) Si_2H_6 .
- 7 Напишите по одной реакции, в которых H_2 действует как восстановитель и как окислитель.
- 8 Исходя из простых веществ, предложите пути синтеза для а) LiAlH_4 , б) PH_3 (не используйте синтез, предложенный в разд. 8.15).
- 9 Когда CsCl обрабатывают газообразным HCl , образуется новое устойчивое твердое соединение. Какова формула этой соли цезия? Объясните, почему LiCl в тех же условиях не образует новое соединение.
- 10 Объясните, как ИК спектроскопия может быть использована для различения внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи.

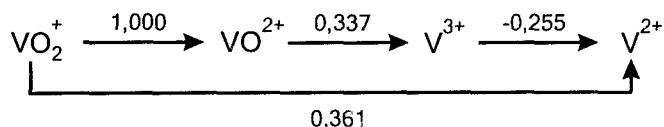
1	2
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

s-Блок периодической системы объединяет элементы первых двух групп, т. е. щелочные металлы (группа 1) и щелочноземельные металлы (группа 2). Все эти элементы относятся к металлам, так как имеют высокую электро- и теплопроводность, ковкие, пластичные и электроположительны. Кроме того, все эти элементы образуют основные оксиды и гидроксиды. К металлам также относятся все элементы *d*- и *f*-блоков и некоторые элементы *p*-блока.

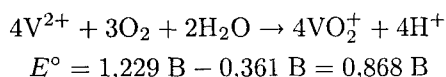
ВОПРОСЫ

- В9.1** а) Бициклический лиганд 2.2.2-криптан и ациклический полидентатный лиганд edta^{4-} предпочтительнее, чем OH^- , потому что два первых лиганда полидентатные, а OH^- только монодентатный (см. разд. 7.7 «Равновесие реакции комплексообразования»). Наиболее подходящий лиганд — 2.2.2-криптан, потому что он образует очень устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов (см. рис. 9.7), тогда как edta^{4-} образует устойчивые комплексы с ионами металлов в степени окисления 2+ или выше. В соответствии с рис. 9.7, устойчивость комплексов уменьшается в порядке $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ \approx \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.
- б) Лиганд edta^{4-} образует очень устойчивые комплексы с ионами металлов с зарядами 2+ и 3+, поэтому он наиболее предпочтителен в данном случае. Так как Fe^{3+} имеет больший заряд, то его комплекс с edta^{4-} должен быть более прочным, чем у Cu^{2+} .

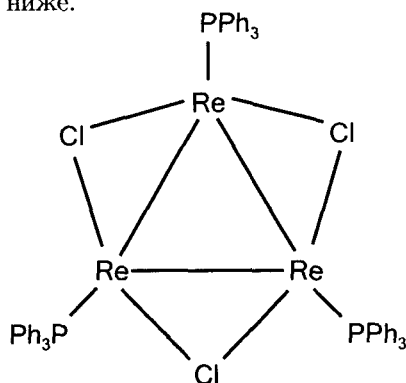
- В9.2** Диаграмма Латимера для ванадия в водном кислом растворе показана ниже (см. приложение 2; восстановительные потенциалы даны в вольтах).



Так как восстановительный потенциал пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ равен 1,229 В, V^{2+} в присутствии кислорода окисляется до VO_2^+ . Суммарная реакция имеет следующий вид:



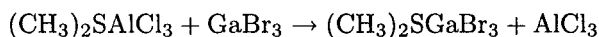
- В9.3** Из рис. 9.19 видно, что молекулы Re_3Cl_9 в твердом веществе связаны слабыми межкластерными хлоридными мостиками. Когда появляются дополнительные лиганды, скажем Cl^- или PPh_3 , эти мостики разрываются и образуются дискретные молекулярные частицы $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ или $\text{Re}_3(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_9$. Для объемного трифенилфосфина стерически наиболее удобны терминальные позиции в плоскости Re_3 , как показано ниже.



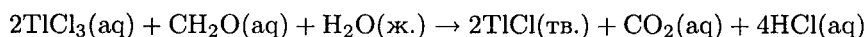
Часть структуры $\text{Re}_3(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_9$, показанные шесть лигандов находятся в плоскости треугольника Re_3 . Молекула содержит еще шесть лигандов Cl^- . Три концевых связи $\text{Re}-\text{Cl}$ располагаются выше этой плоскости и три — ниже.

- В9.4** Слоистая структура сульфида молибдена(IV) такая же, как и структура CdI_2 (рис. 9.24). Хотя связи $\text{Mo}-\text{S}$, несомненно, весьма прочные, взаимодействия $\text{S} \cdots \text{S}$ между соседними слоями $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ очень слабые и легко разрушаются (их лучше рассматривать как вандерваальсово взаимодействие). Эффективность MoS_2 в качестве смазки обусловлена легкостью, с которой один слой смещается относительно другого.
- В9.5 а)** Диметилсульфан (диметилсульфид) — мягкое основание Льюиса, следовательно, по отношению к нему льюисовская кислотность у GaBr_3 выше, чем у AlCl_3 , потому что GaBr_3 более мягкая кислота, чем AlCl_3 (см. разд. 5.12 «Жесткие и мягкие кислоты и основания»). Тому есть две причины: во-первых, мягкость увеличивается вниз по группе; во-вторых, в соединении галлия присутствует более мягкий заместитель

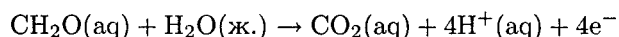
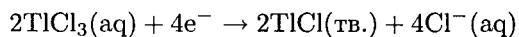
Br^- , а в соединении алюминия — более жесткий заместитель Cl^- (напомним, что мягкие лиганды делают более мягким металлический центр). Следовательно, весьма вероятно следующая реакция обмена:



б) При движении вниз по группам 13/III и 14/IV соединения элементов в степени окисления на две единицы меньше, чем максимальная, становятся более устойчивыми и, соответственно, возрастает их значение. Поэтому не удивительно, что TlCl_3 — сильный окислитель (т. е. легко восстанавливается до TlCl). Поскольку формальдегид легко окисляется, протекает следующая реакция:

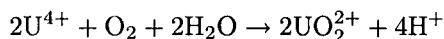


Эту суммарную реакцию можно представить в виде двух полуреакций:



Отметим, что TlCl нерастворим в воде, как и AgCl . Во многих реакциях ион Tl^+ может быть использован для осаждения хлорида, бромиды или иодида (подобно Ag^+).

В9.6 Из диаграммы Фроста для урана на рис. 9.32 видно, что в водном кислом растворе наиболее устойчивы частицы со степенью окисления 4+ (это значит, что им соответствует наибольшее отрицательное значение свободной энергии образования, именно эта величина отложена на оси y). Однако восстановительные потенциалы для пар $\text{UO}_2^+/ \text{U}^{4+}$ и $\text{UO}_2^{2+}/ \text{UO}_2^+$ достаточно малы — 0,380 и 0,170 В соответственно (для $\text{UO}_2^{2+}/ \text{U}^{4+}$ потенциал равен 0,275 В). Следовательно, поскольку восстановительный потенциал пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ равен 1,229 В, в присутствии кислорода наиболее стабильная форма урана будет UO_2^{2+} :



$$E^\circ = 1,229 \text{ В} - 0,275 \text{ В} = 0,954 \text{ В}$$

УПРАЖНЕНИЯ

9.1 Схема s -блока показана ниже, на ней также обозначены основные закономерности для а) температуры плавления, б) радиусов наиболее устойчивых катионов, в) склонности пероксидов к термическому разложению до простых оксидов:

		а) т. пл.	б) Радиусы	в) Разложение пероксидов
1	2	высокая	маленькие	высокая склонность
Li	Be	↓	↓	↓
Na	Mg			
K	Ca			
Rb	Sr			
Cs	Ba			
Fr	Ra			
		низкая	большие	слабая склонность

Закономерность в изменении температур плавления можно вывести из рис. 9.2, где показаны энтальпии сублимации для металлов. Единственная аномалия состоит в том, что магний имеет более низкую температуру плавления (649°C), чем кальций (839°C). (Весовые количества франция получить нельзя, но по оценкам его температура плавления должна быть около 25°C .) Один из способов запоминания этой закономерности состоит в том, что для s - и p -блоков периодической системы связи становятся слабее при движении по группе сверху вниз (для элементов d -блока закономерность прямо противоположная). Закономерности в изменении ионных радиусов в группе 1 (заряд $1+$) и группе 2 (заряд $2+$) обсуждались в разд. 1.8, а «Атомные и ионные радиусы». Склонность пероксидов этих металлов к разложению (на оксиды металлов и O_2) можно оценить на основе концепций, изложенных в разд. 2.12, а «Термическая устойчивость ионных соединений».

- 9.2** а) Ион металла с большим зарядом (Mg^{2+}) с большей вероятностью образует комплекс с ацетат-ионом, чем Cs^+ . Причина в том, что связывание лигандов с этими жесткими ионами металла определяет электростатический параметр z^2/r . Как сказано в тексте, ионы металлов s -блока связывают лиганды очень слабо, этим объясняется тот факт, что до недавнего времени было охарактеризовано очень мало комплексов металлов s -блока.
- б) Более вероятно, что в жидком аммиаке растворится стронций, а не бериллий. К этому заключению можно прийти двумя путями. Во-первых, из разд. 9.5 «Низшие оксиды, электриды и алкалиды» известно, что электроположительные металлы с низкими значениями энтальпий сублимации легко растворяются в жидком аммиаке. Из рис. 9.2

видно, что $\Delta_{\text{субл}}H(\text{Sr}) \approx (1/2)\Delta_{\text{субл}}H(\text{Be})$. Во-вторых, восстановительный потенциал пары Be^{2+}/Be ($-1,97\text{ В}$) менее отрицателен, чем E° для пары Sr^{2+}/Sr ($-2,89\text{ В}$). Вопрос задан о растворах в жидком аммиаке, а значения E° относятся к окислительно-восстановительным реакциям в *водных кислых* растворах, однако основные стадии те же самые при переходе $\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^{2+}$, а именно: сублимация, ионизация и сольватация. Следовательно, можно полагать, что в общем сохраняется соответствие между значениями E° и склонностью к растворению в жидком аммиаке.

в) Калий с большей вероятностью, чем литий, образует комплекс с 2.2.2-криптаном. Причина в соответствии размера внутренней полости криптанда и ионного радиуса щелочного металла. Согласно рис. 9.7, K^+ образует более прочный комплекс с 2.2.2-криптаном, чем Li^+ (константы образования различаются на два порядка).

9.3

а) Фторид кальция обладает структурой флюорита, показанной на рис. 2.13, в то время как MoS_2 обладает разновидностью слоистой структуры CdI_2 , показанной на рис. 9.24. В структуре флюорита каждый ион Ca^{2+} окружен восьмью ионами F^- , находящимися в вершинах куба. Ионы F^- занимают все тетраэдрические пустоты в плотнейшей упаковке ионов Ca^{2+} . Координационные числа ($\text{Ca}^{2+} : \text{F}^-$) равны 8 : 4. В слоистом MoS_2 ионы молибдена находятся в тригонально-призматических пустотах между двумя слоями S^{2-} . Координационные числа в данном случае 6 : 3. Таким образом, существуют два отличия. Разница в координационных числах может быть связана со степенью ионности или степенью ковалентности. Высокие координационные числа в CaF_2 — это признак высокой степени ионности соединения, что вполне разумно для этого соединения, содержащего жесткие катионы и анионы. Разница в распределении ионов в пустотах, т.е. тот факт, что MoS_2 является слоистым соединением, а CaF_2 — нет, имеет похожее объяснение. Слоистое строение, как у MoS_2 , найдено только для соединений, обладающих высокой степенью ковалентности, потому что только в этом случае взаимодействие между атомами одного типа из соседних слоев вызывает притяжение, а не отталкивание (например, взаимодействия $\text{S} \cdots \text{S}$ в MoS_2).

б) Слоистая структура CdI_2 показана на рис. 9.24. Структура MoCl_2 описана в разд. 9.9 «Соединения *d*-металлов со связями металл–металл». Она состоит из октаэдрических кластеров Mo_6 с сильными связями металл–металл, атомы Mo дополнительно связаны мостиковыми атомами хлора. Прочные связи металл–металл образуют только металлы *d*-блока с частично заполненными *d*-оболочками, поэтому не удивительно, что CdI_2 , содержащий $4d^{10}$ -ионы Cd^{2+} , не обладает структурой MoCl_2 . Отметим, что в ионе Cd_2^{2+} существует слабая связь $\text{Cd}-\text{Cd}$, включающая *s-s*-перекрывание (см. разд. 9.13 «Окислительно-восстановительные реакции»).

в) Оксид бериллия обладает структурой вюртцита (т. е. координационные числа 4 : 4, структура ZnS с гексагональной плотнейшей упаковкой показана на рис. 2.14), тогда как CaO имеет структуру каменной соли с координационными числами 6 : 6 (см. табл. 2.3). Главная причина этих отличий связана с размерами ионов. Маленький жесткий Be^{2+} настолько мал, что не в состоянии разместить вокруг себя больше четырех соседей. С другой стороны, соединение с высокой степенью ионности и подходящими размерами ионов (как CaO) обладает большими координационными числами (больше четырех).

г) Рисунок $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ показан на схеме 27, а рисунок $\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})_6$ — на схеме 5. Главное отличие двух структур состоит в том, что в первом соединении присутствует прочная четырехкратная связь металл–металл, а второе не обладает связью металл–металл. Двухзарядные катионы металлов 2-й группы имеют электронную конфигурацию инертного газа и не могут образовывать связи металл–металл.

9.4 В таблице внизу перечислены металлы от скандия до цинка, сверху указаны номера групп. Нижний символ характеризует металлы по отношению к высшей степени окисления, равной номеру группы: С — обычна, соответствующие соединения относительно нереакционноспособны, О — достижима, приводит к сильным окислителям, N — не достигается.

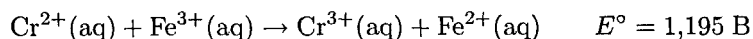
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
С	С	С	О	О	N	N	N	N	N

Примерами для первых трех металлов могут служить ScCl_3 , TiO_2 и VO_2^+ , для следующих трех — CrO_3 , MnO_4^- и FeO_4^{2-} .

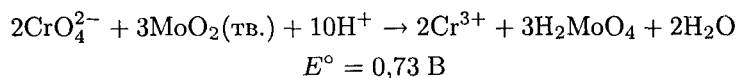
9.5 Для элементов *d*-блока периодической системы устойчивость частиц в степени окисления, равной номеру группы, *увеличивается* вниз по группе. Например, CrO_3 — сильный окислитель, а WO_3 таковым не является. Для элементов *p*-блока устойчивость высшей степени окисления *уменьшается* вниз по группе. Например, Ti^{3+} — сильный окислитель, а Al^{3+} — нет. Значения E° приведены ниже. Вспомните, что чем менее положительный (или более отрицательный) восстановительный потенциал, тем больше устойчивость окисленной формы в рассматриваемой паре.

VO_2^+/V	−0,236 В	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}$	0,320 В	Al^{3+}/Al	−1,676 В
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$	−0,65 В	$\text{H}_2\text{MoO}_4/\text{Mo}$	0,114 В	Ga^{3+}/Ga	−0,529 В
$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$	−0,81 В	WO_3/W	−0,090 В	In^{3+}/In	−0,338 В
				Tl^{3+}/Tl	0,72 В

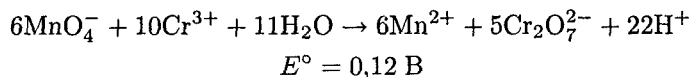
- 9.6 а) При движении слева направо вдоль d -блока более устойчивыми в водных растворах становятся частицы с меньшими степенями окисления (например, Ti^{2+} и VO_2^+ слева и Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} справа). На основе этой закономерности можно полагать, что Cr^{2+} окисляется до Cr^{3+} , при этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} . Железо стоит правее хрома, а основное правило гласит: слева степени окисления выше, справа — ниже. Действительно, потенциал этой окислительно-восстановительной реакции в водном растворе составляет 1,195 В (см. приложение 2).



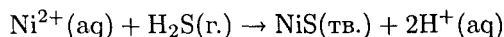
- б) Напомним закономерность, что частицы в высших степенях окисления становятся устойчивыми при движении вниз по группе элементов d -блока. Поскольку даны два соединения, содержащие $Cr(VI)$ и $Mo(IV)$, можно полагать, что произойдет окислительно-восстановительная реакция с окислением MoO_2 и восстановлением CrO_4^{2-} . Продукты реакции — Cr^{3+} и H_2MoO_4 (см. приложение 2). Отметим, что $Cr(V)$ и $Cr(IV)$ неустойчивы по отношению к диспропорционированию.



- в) В этом случае следует применить то же правило, что и в пункте а): слева степени окисления выше, справа — ниже; в результате реакции между этими двумя частицами Cr^{3+} окисляется, а MnO_4^- восстанавливается. Однако, поскольку эти два элемента — ближайшие соседи, потенциал суммарной реакции должен быть небольшим. Действительно, образуются Mn^{2+} и $Cr_2O_7^{2-}$, а $E^\circ = 0,12 \text{ В}$.



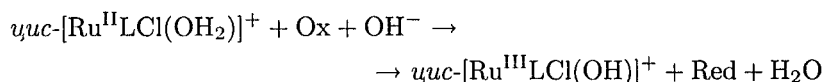
- 9.7 В общем случае, жесткость уменьшается, а мягкость увеличивается слева направо вдоль d -блока, особенно если сравниваются элементы в одинаковой степени окисления. Следовательно, образование сульфида предпочтительнее для никеля, чем для марганца:



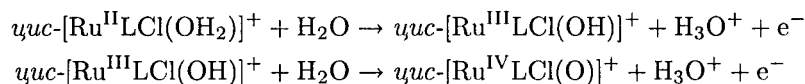
- 9.8 Элементы d -блока периодической системы перечислены ниже. Отмечены металлы, которые образуют дифториды со структурой рутила. Область элементов, которые образуют галогенидные соединения со связями металл–металл, выделена жирной линией. Примерами таких галогенидов могут служить Sc_5Cl_6 , $ZrCl$ и Re_3Cl_9 .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	рутил	рутил	рутил	рутил	рутил	рутил	рутил		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La/Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

- 9.9 Согласно рис. 9.12, комплекс $\text{Ru(II)} \text{ } \text{cis-}[\text{RuLCl}(\text{OH}_2)]^+$ устойчив при 0,2 В, если $\text{pH} < 8$. Следовательно, если в растворе с рутениевым комплексом присутствует окислительно-восстановительная пара (Red и Ox) с $E^\circ = 0,2 \text{ В}$, реакция не происходит. Предположим, что E° для Red/Ox не зависит от pH. Тогда, если сделать pH больше 8, рутениевый комплекс станет окисляться, а Ox — восстанавливаться:

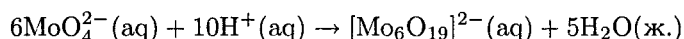


Отметим, что заряд обоих рутениевых комплексов одинаков, потому что лиганд H_2O из комплекса Ru(II) становится лигандом OH^- в комплексе Ru(III) . Если удерживать pH 6, а увеличивать потенциал (добавлением сильного окислителя в раствор), исходный комплекс Ru(II) окисляется до комплекса Ru(III) , а затем до комплекса Ru(IV) с единственным депротонированием на каждой стадии окисления:



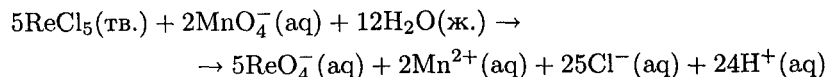
По мере возрастания степени окисления металла увеличивается его способность принимать через π -связывание электронную плотность от лигандов OH^- или O^{2-} и происходит депротонирование исходного лиганда H_2O .

- 9.10 а) Единственная реакция, которая может протекать в этом случае, — это окислительно-восстановительная реакция. Однако, поскольку восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равен 0,771 В, а для молибдена нет окислительно-восстановительной пары, включающей MoO_4^{2-} и обладающей более положительным потенциалом, чем 0,771 В, реакция не идет.
- б) Подкисление раствора MoO_4^{2-} приводит к образованию полиоксометаллатов типа $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (см. разд. 9.7,е «Полиоксометаллаты»). Уравнение реакции:

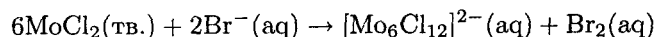


в) В этом случае даны соединения Re(V) и Mn(VII) . Высокая степень окисления, равная номеру группы, легче достигается у более тяжелых

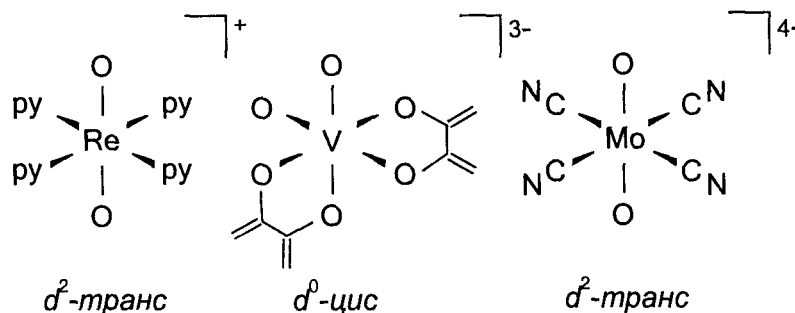
металлов в группах d -блока. Следовательно, соединение Re окисляется, а соединение Mn восстанавливается. Возможна следующая реакция:



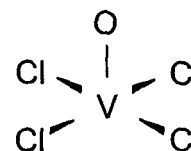
г) Водный Br^- — восстановитель, при этом он образует Br_2 (хотя $E^\circ \approx 1 \text{ В}$ достаточно высок). Следовательно, возможна реакция, приводящая к образованию кластера:



- 9.11 Первые три иона — это диоксокомплексы, строение которых обсуждается в разд. 9.7, г «Моноядерные оксокомплексы». Для d^0 -диоксокомплексов предпочтительнее *цис*-конфигурация, поскольку в этом случае два оксолиганда взаимодействуют с одной d -орбиталью металла для π -связывания $\text{O} \rightarrow \text{M}$. Следовательно, комплекс б) — *цис*-диоксокомплекс. С другой стороны, d^2 -диоксокомплексы чаще имеют *транс*-конфигурацию, поскольку в ней для двух d -электронов доступны низкие по энергии орбитали. При этом выигрыш в энергии компенсирует проигрыш, возникающий из-за того, что оксолиганды могут взаимодействовать с двумя различными d -орбиталями металла. Таким образом, комплексы а) и в) — *транс*-диоксокомплексы. Все три структуры показаны на рисунке.



Комплекс VOCl_4^{2-} как и $\text{VO}(\text{асас})_2$, имеет квадратно-пирамидальное строение с апикальным оксолигандом. Его структура показана справа.



- 9.12 а) NiI_2 — это типичный пример иодида двухвалентного металла. Соединение должно быть ионным с заметным вкладом ковалентной составляющей, потому что I^- достаточно мягкий и поляризуемый анион. Следует ожидать, что NiI_2 имеет слоистую структуру в отличие от более ионных соединений, например рутила.

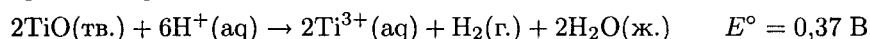
б) NbCl_4 . Известно очень мало ионных соединений с ионами металла в степени окисления 4+. Следует ожидать, что NbCl_4 существенно ковалентное соединение. Нет оснований предполагать наличие связи металл–металл, потому что степень окисления слишком высока. Кроме того, это соединение не должно быть молекулярным, потому что относительно большой атом d -металла, естественно, имеет координационное число больше четырех. Следовательно, более вероятна структура с галогенидными мостиками.

в) FeF_2 . Соединение, содержащее ионы двухвалентного металла и жесткие фторид-ионы, должно быть ионным. Возможна структура рутила.

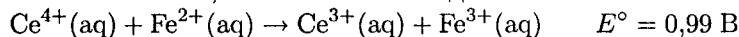
г) PtS . Для мягкого иона металла Pt^{2+} и мягкого аниона S^{2-} следует ожидать существенного вклада ковалентной составляющей. Некоторые моносulfиды металлов обладают структурой арсенида никеля (рис. 2.15), можно предположить ее и в данном случае. В действительности PtS обладает другим типом структуры ковалентного твердого вещества, ионы Pt^{2+} имеют КЧ 4 и плоское квадратное окружение. Большинство d^8 -ионов, включая Pd^{2+} и Pt^{2+} , склонны к образованию подобных структур с плоско-квадратным четырехкоординационным окружением ионов металла (см. разд. 9.10 «Благородные металлы»).

д) WCl_2 — это соединение металла четвертого периода (или $5d$ -металла начала d -блока) в низкой степени окисления. Таким образом, налицо сочетание всех необходимых условий для образования связей металл–металл.

9.13 а) Титан в степени окисления 2+ в водном кислом растворе является сильным восстановителем, способным восстановить протоны до H_2 . Уравнение реакции:



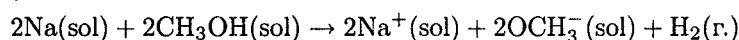
б) Вспомните, что все лантаниды наиболее устойчивы в степени окисления 3+. Следовательно, церий в степени окисления 4+ должен быть сильным окислителем, он окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} :



в) Соединение Rb_9O_2 — необычный низший оксид рубидия. Средняя степень окисления рубидия в этом соединении меньше обычной для щелочного металла степени окисления 1+. Следовательно, вода окисляет это соединение:



г) Раствор натрия в жидком аммиаке содержит сольватированные ионы натрия и сольватированные электроны. Электроны реагируют с любым гидроксилсодержащим растворителем (включая H_2O и CH_3OH) с образованием молекулярного водорода и RO^- ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ и т. д.):

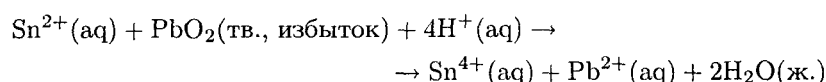


(В данном случае sol обозначает сольватацию молекулами NH_3 .)

- 9.14** а) Это нейтральная молекула с двумя ионами молибдена и четырьмя ацетат-анионами с зарядами 1—. Таким образом, каждый из двух атомов молибдена имеет заряд 2+ и d^4 -конфигурацию. Следовательно, фрагмент Mo_2 содержит восемь электронов и имеет конфигурацию $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Эта молекула имеет четверную связь молибден—молибден.
- б) Эта молекула очень похожа на молекулу из пункта а). Вместо ионов Mo^{2+} она содержит другой двухвалентный ион 6-й группы — Cr^{2+} . Вместо ацетат-анионов она содержит пропионат-анионы (тоже однозарядные). Следовательно, она имеет ту же самую конфигурацию орбиталей, относящихся к связи металл—металл, $\sigma^2\pi^4\delta^2$. Эта молекула имеет четверную связь хром—хром.
- в) Эта молекула содержит два d^9 -иона Cu^{2+} и четыре ацетат-аниона. На два иона меди приходится 18 электронов, которые заполняют все связывающие и разрыхляющие орбитали металл—металл. Шестнадцать электронов дают конфигурацию $\sigma^2\pi^4\delta^2\sigma^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*2}$. Каждый ион меди имеет также дополнительный неспаренный электрон на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, которая направлена к атомам кислорода лигандов). В этой молекуле нет связей металл—металл.
- 9.15** Если принять во внимание аналогию между жидким аммиаком и водой, нужно представить, что произойдет при обработке $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ионами H_3O^+ или OH^- в водном растворе. Образуются комплексы $\text{Zn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ соответственно. Таким образом, когда $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ реагирует с NH_4^+ или NH_2^- в жидком аммиаке, возможно образование $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{NH}_2)_4^{2-}$. В действительности устойчивой частицей в аммиачной среде является $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, а не $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, но это уже детали, которые в данном случае предсказать невозможно.
- 9.16** а) Из трех металлов 12-й группы ртуть наименее электроположительна, поэтому и цинк, и кадмий восстанавливают Hg^{2+} до металлической ртути:
- $$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Hg}(\text{ж.}) + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})$$
- б) Элемент таллий демонстрирует проявление эффекта инертной пары. Выражается он в том, что Tl^+ более устойчив в водных растворах, чем Tl^{3+} , который является сильным окислителем. Напротив, галлий в водных растворах устойчив только в степени окисления 3+ (Ga^{3+}). Кроме того, галлий достаточно сильный восстановитель и способен восстанавливать Tl^+ до металлического таллия. Уравнение реакции:
- $$\text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ga}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Tl}(\text{тв.}) + \text{Ga}^{3+}(\text{aq})$$
- в) Как обсуждалось выше, Tl^{3+} — сильный окислитель. Однако в этом случае нет частицы, которая могла бы его восстановить. Следовательно, реакция не идет.
- 9.17** а) Общее правило: в устойчивых соединениях более легкие элементы этих групп имеют только максимальную, т. е. равную номеру группы, степень окисления. Максимальные значения 3+ и 4+ для элементов групп 13/III и 14/IV соответственно. (Существует несколько исключе-

ний, например B_2Cl_4 и CO .) Только тяжелые элементы (индий, таллий, олово и свинец) становятся достаточно устойчивыми в степени окисления на две единицы меньше, чем максимально возможная. В водных растворах In^+ неустойчив по отношению к диспропорционированию, а Sn^{2+} окисляется кислородом. Эффект инертной пары проявляется только у Tl^+ и Pb^{2+} , они вполне устойчивы в окислительной водной среде. Кроме того, “благородный” характер металлов усиливается вниз по группе.

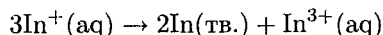
б) 1) Так как Pb^{2+} более устойчив по отношению к Pb^{4+} , чем Sn^{2+} по отношению к Sn^{4+} , возможна следующая окислительно-восстановительная реакция:



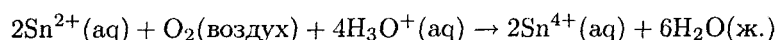
2) Так как “благородный” характер усиливается вниз по группе, алюминий окисляется при действии Tl^{3+} :



3) Как указывалось в пункте а), в водном растворе одновалентный индий неустойчив по отношению к диспропорционированию:



4) Как указывалось в пункте а), Sn^{2+} окисляется кислородом в водных растворах:



5) Таллий(I) устойчив в водных растворах в присутствии кислорода, благодаря эффекту инертной пары. Следовательно, в этом случае реакция не идет.

9.18

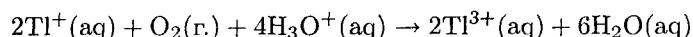
1) Потенциал окисления для пары Sn^{2+}/Sn^{4+} в кислом водном растворе составляет $-0,15$ В. Потенциал восстановления PbO_2/Pb^{2+} в кислом водном растворе равен $1,468$ В. Следовательно, E° для суммарной реакции составляет $1,32$ В. Напомним, что $\Delta G^\circ = -\nu FE^\circ$. Это говорит о большой движущей силе для данной реакции.

2) Потенциалы для окислительно-восстановительных процессов Tl^{3+}/Tl^0 и Al^0/Al^{3+} в водных кислых растворах составляют $0,72$ В и $1,676$ В соответственно. Следовательно, E° для реакции в целом равен $2,40$ В, т. е. движущая сила очень велика.

3) Потенциалы для окислительно-восстановительных процессов In^+/In^0 и In^+/In^{3+} в кислом растворе составляют $-0,126$ В и $0,444$ В соответственно. Тогда E° для реакции в целом равен $0,318$ В. Это не столь значительная движущая сила, как в первых двух реакциях, но $0,318$ В вполне достаточно для почти полного завершения процесса диспропорционирования одновалентного индия. При $25^\circ C$ константа равновесия этой реакции равна $2 \cdot 10^5$.

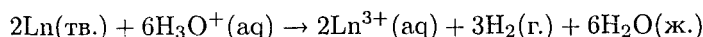
4) Потенциалы для окислительно-восстановительных процессов O_2/H_2O и Sn^{2+}/Sn^{4+} в кислых растворах составляют 1,23 В и $-0,15$ В соответственно. Следовательно, E° реакции в целом равен 1,08 В. Это достаточно большая величина движущей силы для окислительно-восстановительной реакции.

5) Для этой реакции, если бы она происходила, уравнение имело бы следующий вид:



Потенциалы для окислительно-восстановительных процессов O_2/H_2O и Ti^+/Ti^{3+} в кислых растворах составляют 1,23 В и $-1,25$ В соответственно. Следовательно, E° для реакции в целом равен $-0,02$ В. В данном случае движущая сила для этой окислительно-восстановительной реакции отсутствует.

- 9.19** а) Все металлы-лантаниды очень электроположительны и восстанавливают воду (или протоны) до H_2 , окисляясь при этом до трехвалентного состояния. Если использовать общий символ Ln , то уравнение реакции можно записать так:



б) Потенциалы окисления для Ln^0/Ln^{3+} в кислых растворах изменяются от 1,99 В для европия до 2,38 В для лантана, т.е. в целом значения близки для всех 15 элементов. В действительности, европий — единственный лантанид с потенциалом меньше 2,22 В. Так как потенциал восстановления H_3O^+/H_2 равен 0 В, значения E° для суммарной реакции, записанной в пункте а), для всех лантанидов изменяется от 1,99 В до 2,38 В (очень большая движущая сила).

в) Обычная степень окисления лантанидов в кислых растворах 3+. Существует два лантанида, которые слегка отклоняются от этого правила. Первый — церий. Ce^{4+} — сильный окислитель, но кинетически устойчив в кислых водных растворах. Поскольку Ce^{3+} имеет конфигурацию $4f^1$, а Ce^{4+} — $4f^0$, ясно, что особая устойчивость четырехвалентного церия обусловлена его стабильной $4f^0$ -конфигурацией. Второе отклонение — европий. Eu^{2+} — сильный восстановитель, но существует много его соединений (их число продолжает расти). Так как Eu^{2+} имеет конфигурацию $4f^7$, а Eu^{3+} — $4f^6$, ясно, что особая устойчивость двухвалентного европия обусловлена стабильностью его $4f^7$ -конфигурации.

- 9.20** В упражнении 9.19 объясняется, почему Ce^{4+} и Eu^{2+} относительно устойчивы по сравнению с другими четырехвалентными и двухвалентными ионами лантанидов. Эти необычные степени окисления использовали в процессах разделения, потому что их отношения заряд/радиус весьма отличаются от аналогичных значений типичных ионов Ln^{3+} . Четырехвалентный церий может быть осажден в форме $Ce(IO_3)_4$, в то время как остальные ионы Ln^{3+} остаются в растворе, поскольку их

иодаты хорошо растворимы. Двухвалентный европий, подобно кальцию, может быть осажден в форме EuSO_4 , в то время как остальные лантаниды остаются в растворе, потому что их сульфаты достаточно хорошо растворимы.

- 9.21** Расщепление ^{235}U тепловыми нейтронами приводит к образованию двух фрагментов ядра с неравными массами, т.е. деление асимметрично. Несколько элементов с массами близкими к 95 образуются с выходом $\sim 5\%$ каждый и, аналогично, несколько элементов с массами близкими к 135 образуются с выходом $\sim 5\%$ каждый (см. рис. 9.33). Следовательно, с точки зрения выхода, нуклиды ^{39}Ag и ^{228}Th не представляют большой радиационной опасности, потому что их массы значительно отличаются от двух пиков с массами около 95 и 135. С другой стороны, нуклиды ^{90}Sr и ^{144}Ce с массами близкими к 95 и 135 соответственно присутствуют в относительно больших количествах и представляют значительную радиационную опасность.
- 9.22** Существует значительное различие во взаимодействии $4f$ -орбиталей ионов лантанидов и $5f$ -орбиталей ионов актинидов с орбиталями лигандов. В случае $4f$ -орбиталей взаимодействие с орбиталями лигандов незначительно. Следовательно, расщепление $4f$ -подуровня лигандами также незначительно и не меняется при замене лигандов. Так как окраска ионов лантанидов обусловлена электронными $4f$ - $4f$ -переходами, окраска комплексов Eu^{3+} не зависит от лиганда. Напротив, $5f$ -орбитали ионов актинидов сильно взаимодействуют с орбиталями лигандов, и расщепление $5f$ -подуровня, так же как и окраска комплекса, зависит от природы лиганда.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Структуры AuCl_3 и AlCl_3 в твердом состоянии содержат мостики из хлорид-ионов. Предскажите координационную геометрию этих двух ионов.
- 2 Исходя из эмпирической формулы TlSe , можно подумать, что соединение содержит ионы Tl^{2+} . Однако эти $5d^{10}6s^1$ -ионы были бы парамагнитными, а TlSe — диамагнетик. Предложите более вероятное объяснение для состава TlSe .
- 3 Химия Tl^+ и Ag^+ во многом сходна и в чем-то отличается. Оба иона образуют малорастворимые галогениды. Обсудите два основных различия в окислительно-восстановительных процессах с их участием.
- 4 Постройте график зависимости первой энергии ионизации от атомного номера для щелочноземельных элементов. Используя эти данные и другие факты, предскажите, какой щелочноземельный элемент с большей вероятностью образует ковалентные, а не ионные соединения. Объясните ваш выбор.

- 5 Постройте график зависимости стандартного потенциала восстановления от атомного номера для щелочных металлов. Наблюдается ли какая-либо закономерность? Если да, то какая?
- 6 Предскажите строение следующих молекулярных комплексов: OsO_4 ; VOCl_3 ; $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$; $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; Ru_4F_{20} .
- 7 Как вы полагаете, длина связи металл–металл увеличивается, уменьшается или остается неизменной при переходе а) от $\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4^{4-}$ к $\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4^{3-}$; б) от $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{3-}$ к $\text{Tc}_2\text{Cl}_8^{2-}$? Ответ обоснуйте.
- 8 В некоторых важнейших моментах химия Y^{3+} весьма сходна с химией тяжелых лантанидов. Напротив, химия La^{3+} сходна с химией легких лантанидов. Объясните это различие.
- 9 Предложите схему разделения CrO_4^{2-} и MoO_4^{2-} в водном щелочном растворе, используя любые реактивы по вашему выбору.
- 10 Используя диаграмму Фроста и данные из приложения 2, определите наиболее устойчивый ион нептуния в кислом водном растворе в присутствии воздуха.

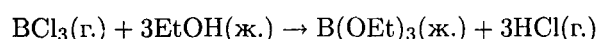
10 ГРУППЫ БОРА И УГЛЕРОДА

	12	13	14	15
		B	C	N
		Al	Si	P
Zn		Ga	Ge	As
Cd		In	Sn	Sb
Hg		Tl	Pb	Bi
		III	IV	

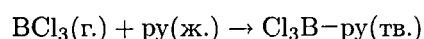
Элементы групп бора и углерода демонстрируют чрезвычайно разнообразные химические и физические свойства. В этих двух группах можно найти примеры неметаллов, полуметаллов и металлов. Многие элементы имеют две или более полиморфные модификации, в их числе бор (несколько аллотропных модификаций), углерод (графит и алмаз) и олово (серое и белое). Электронные свойства некоторых простых веществ и их соединений широко используются в современных технологиях.

ВОПРОСЫ

В10.1 а) Как упоминалось в примере, трихлорид бора бурно взаимодействует с водой. Следовательно, можно предположить, что он также реагирует с протонсодержащими растворителями, такими как спирты, образуя HCl и связи B—O:

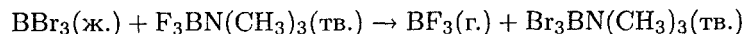


б) Ни пиридин, ни углеводороды не способны к протолизу связи B—Cl в трихлориде бора, поэтому возможна только реакция образования комплекса:

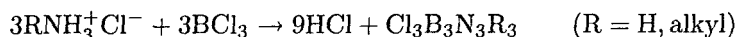


Отметим, что образуется только комплекс состава 1 : 1, даже если используется избыток пиридина. Бор и другие атомы второго периода не могут быть гипервалентными, в отличие от тяжелых атомов третьего и последующих периодов.

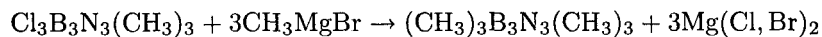
в) Поскольку трибромид бора более сильная кислота Льюиса, чем трифторид бора, он замещает BF_3 в его комплексе с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$:



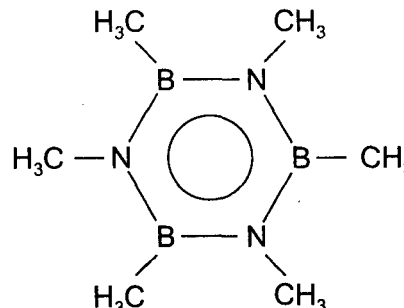
В10.2 Это соединение называется перметилборазин. Как обсуждалось в разд. 10.2, взаимодействие хлорида аммония с трихлоридом бора приводит к образованию В-трихлорборазина, тогда как реакция хлорида первичного алкиламмония с трихлоридом бора дает N-алкилзамещенный В-трихлорборазин, как показано ниже:



Следовательно, если использовать хлорид метиламмония, получится $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ (т. е. $\text{R} = \text{CH}_3$). Этот продукт можно превратить в требуемое вещество обработкой металлоорганическим метильным соединением металла, который менее электроотрицателен, чем бор. Можно использовать или метиллитий, или метилмагнийбромид, как показано ниже:



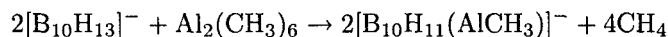
Строение молекулы
N,N',N''-триметил-В.В',В''-
триметилборазина.



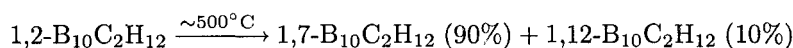
В10.3 Пять связей В–Н дают $5 \cdot 2 = 10$ электронов, и четыре дополнительных атома Н вносят четыре дополнительных электрона, т. е. всего 14 (или 7 пар) электронов.

В10.4 Пять фрагментов В–Н вносят $5 \cdot 2 = 10$ электронов, и четыре дополнительных атома Н добавляют четыре дополнительных электрона, т. е. всего 14 (или 7 пар) электронов. Бораны с составом B_nH_{n+4} имеют *нидо*-структуру, производную от *клозо*-структуры с $n + 1$ вершиной. В данном случае $n = 5$. *Клозо*-структура с шестью вершинами — это октаэдр, тогда *нидо*-структура B_5H_9 — октаэдр без одной вершины, или квадратная пирамида. В этом соединении четыре дополнительных атома Н соединяют мостиками четыре атома В, которые расположены в основании квадратной пирамиды. Правила Уэйда не предсказывают положения дополнительных атомов Н, а только скелет соединения. Структура B_5H_9 (точечная группа C_{4v}) показана в табл. 10.4.

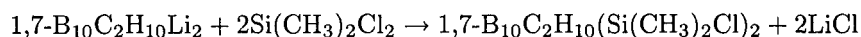
В10.5 По аналогии с реакцией $[\text{B}_{11}\text{H}_{13}]^{2-}$ с $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, возможно образование $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}(\text{AlCH}_3)]^-$ по следующей реакции:



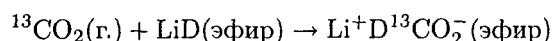
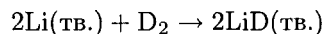
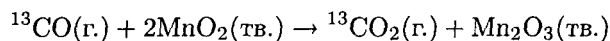
- B10.6** Как и в примере, можно предложить присоединение заместителей $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ к атомам углерода в этом карборане посредством дилитиевого производного $1,7\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$. Сначала можно получить $1,2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ из декаборана, как это было сделано в примере. Затем это соединение путем нагревания превратить в смесь 1,7- и 1,12-изомеров, которые можно разделить хроматографически:



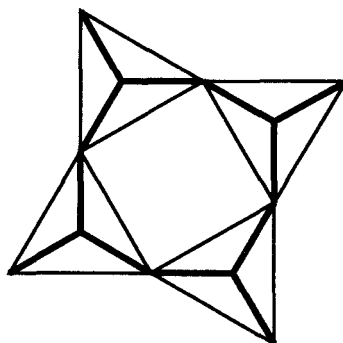
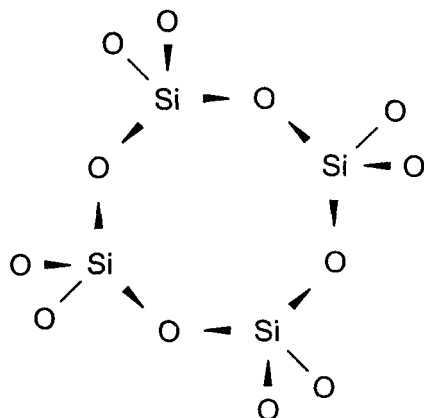
В чистый 1,7-изомер вводят Li действием RLi , а затем обрабатывают $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$:



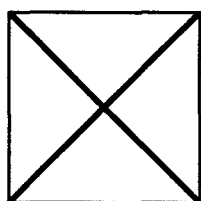
- B10.7** а) Протяженная π -система для каждого слоя графита порождает зону π -орбиталей. В чистом графите зона заполнена наполовину, т.е. все связывающие МО заполнены, а все разрыхляющие МО свободны. Интервал ВЗМО–НСМО составляет ~ 0 эВ, что приводит к заметной электропроводности графита. Химические восстановители типа калия могут подавать свои электроны на НСМО (π^* -орбитали графита), в результате получается материал с более высокой электропроводностью. б) Химические окислители, подобные бром, могут забирать электроны с ВЗМО π -симметрии графита. Это также приведет к материалу с более высокой электропроводностью.
- B10.8** Как и в примере, нужно окислить ^{13}CO до $^{13}\text{CO}_2$. Однако, в отличие от примера, далее следует обработать $^{13}\text{CO}_2$ веществом, содержащим дейтерид-ион D^- . Таким реактивом может служить LiD . Синтез в целом можно представить так:



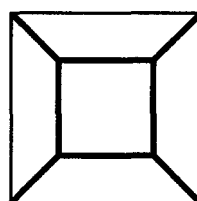
- B10.9** Два способа изображения структуры этого циклического силиката показаны ниже. Он является восьмичленным циклом с чередующимися атомами Si и O и с восьмью концевыми связями Si–O, по две на каждый атом Si. Поскольку каждый концевой атом O вносит -1 в общий заряд циклического иона, суммарный заряд равен -8 . Заряд можно также определить из степеней окисления элементов: $4 \cdot (+4) + 12 \cdot (-2) = -8$.



В10.10 Каркас содалитовой полости основан на усеченном октаэдре. Можно представить октаэдр с четырьмя из шести вершин в плоскости страницы. На рисунке слева он показан со стороны одной из двух остальных вершин. Усечение следует делать параллельно плоскости страницы.



Октаэдр

Октаэдр, усеченный
по одной из своих осей C_4

Верхняя вершина удалена, образуется квадратная грань, параллельная плоскости страницы. Это показано на рисунке справа. В результате такого усечения вместо одной вершины образовались четыре новых. Если представить проведение этой процедуры шесть раз, последовательно на каждой вершине октаэдра, то образуется 24 новых вершины ($6 \cdot 4$). Таким образом, содалитовая плоскость образована 24 атомами Si и Al.

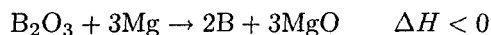
УПРАЖНЕНИЯ

10.1

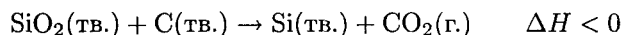
Элемент	Тип элемента	Структура алмаза?	Минерал — оксид?
B	Неметалл	нет	да
Al	Металл	нет	да
Ga	Металл	нет	да
In	Металл	нет	нет
Tl	Металл	нет	нет
C	Неметалл	да	да
Si	Неметалл	да	да
Ge	Металлоид	да	да
Sn	Металл	да	да
Pb	Металл	нет	нет

10.2 Структура *клозо*-[B₁₂H₁₂]²⁻ приведена в табл. 10.4. Одной из многих осей C₂ является горизонтальная линия в плоскости страницы, делящая пополам противоположные связи B—B.

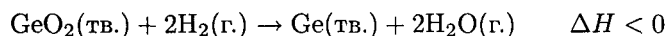
10.3 Бор добывают из минерала буры Na₂B₄O₅(OH)₄·8H₂O, сначала получают B₂O₃, который затем восстанавливают магнием:



Кремний получают из оксида кремния при восстановлении его углеродом:



Германий получают из его оксида восстановлением водородом:



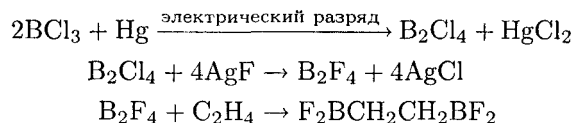
Выделение германия требует меньше энергии, потому что он проявляет меньшее сродство к кислороду, чем кремний или бор. Сродство к кислороду уменьшается сверху вниз по группе.

10.4 а) Для данного галогена кислотность галогенидов элементов 13-й группы по отношению к жестким основаниям Льюиса (например, диметиловому эфиру или триметиламину) уменьшается в ряду $\text{BX}_3 > \text{AlX}_3 > \text{GaX}_3$, в то время как по отношению к мягким основаниям Льюиса (таких как диметилсульфоксид или триметилфосфин) кислотность в этом ряду возрастает ($\text{BX}_3 < \text{AlX}_3 < \text{GaX}_3$). Данный факт устанавливает порядок для двух из четырех рассматриваемых веществ: $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3$. Для галогенидов бора увеличение кислотности в ряду $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$ прямо противоположно тому, что можно ожидать с учетом величин электроотрицательности. Этот вопрос обсуждается в разд. 10.2. Теперь можно предсказать, что и BF_3 , и AlCl_3

более слабые кислоты Льюиса, чем BCl_3 , но на основе информации из учебника невозможно предсказать, будет ли BF_3 сильнее или слабее, чем AlCl_3 . Наконец, SiF_4 является только средней по силе кислотой Льюиса, поэтому SiF_4 слабее остальных трех. Таким образом, порядок увеличения льюисовской кислотности по отношению к жестким основаниям Льюиса таков: $\text{SiF}_4 < \text{BF}_3 \approx \text{AlCl}_3 < \text{BCl}_3$.

- б) 1) $\text{F}_4\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{SiF}_4$ ($\text{BF}_3 > \text{SiF}_4$)
 2) $\text{F}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{BF}_3$ ($\text{BCl}_3 > \text{BF}_3$)
 3) $\text{BH}_3\text{CO} + \text{BBr}_3 \rightarrow$ нет реакции (BH_3 мягче, чем BBr_3 ;
 CO — мягкое основание)

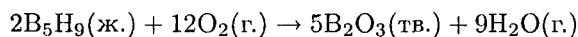
- 10.5 По аналогии с взаимодействием B_2Cl_4 с этеном (этиленом), описанным в разд. 10.2, это соединение можно получить при добавлении B_2F_4 к этилену. Начиная синтез с BCl_3 , нужно получить B_2Cl_4 , а затем по реакции обмена с такими реагентами, как AgF или HgF_2 , получится B_2F_4 :



- 10.6 Формулы этих оксоанионов — BO_3^{3-} , CO_3^{2-} и SiO_4^{4-} . Следовательно, координационные числа — три, три и четыре соответственно. Структуры Льюиса для бората(3-) и карбоната(2-) включают кратные связи элемент — кислород, тогда как в силикате(4-) присутствуют только одинарные связи кремний — кислород. Кратные связи относительно прочны для элементов второго периода (бор и углерод) и относительно слабы для элементов третьего периода (кремний). Поэтому кремний образует четыре σ -связи в SiO_4^{4-} вместо трех σ -связей и одной π -связи, как в BO_3^{3-} и CO_3^{2-} .

- 10.7 В табл. 10.5 указано, что B_6H_{10} относится к *нидо*-боранам, так как его состав описывается формулой B_6H_{6+4} . Соединение B_6H_{12} , которое соответствует формуле B_6H_{6+6} , является *арахно*-бораном. В основном, *арахно*-бораны значительно менее устойчивы, чем *нидо*-бораны. Следовательно, B_6H_{10} должен быть более устойчивым, чем B_6H_{12} .

- 10.8 а) Уравнение реакции B_5H_9 с O_2 имеет следующий вид:



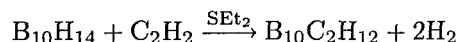
Отметим, что образующаяся вода указана как газ, потому что эта реакция горения приводит к температуре выше 100°C .

б) Серьезная проблема при использовании пентаборана(9) или других боранов в качестве горючего связана с тем, что борсодержащие вещества при горении образуют твердый B_2O_3 . При использовании их в двигателях внутреннего сгорания твердые продукты покрывают внутренние поверхности, увеличивая трение, и могут забить выхлопные трубы. Аналогичная проблема возникла бы при использовании в качестве горючего силанов Si_xH_y , потому что SiO_2 также твердый. От-

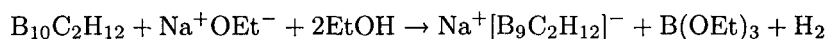
метим, что углеродсодержащий продукт горения углеводородов (CO_2) является газом.

- 10.9** Это соединение относится к классу B_nH_{n+4} с $n = 10$ и, таким образом, является *нидо*-бораном. В соответствии с правилами Уэйда, десять фрагментов $\text{B}-\text{H}$ дают $10 \cdot 2 = 20$ электронов, а четыре дополнительных атома H прибавляют еще четыре дополнительных электрона (24 электрона = 12 пар скелетных электронов). Строение $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ показано в табл. 10.4. Общее число валентных электронов для $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ составляет $(10 \cdot 3) + (14 \cdot 1) = 44$. Поскольку в соединении присутствуют 10 $(2s-2e)$ -связей $\text{B}-\text{H}$, к которым относятся 20 валентных электронов, число скелетных валентных электронов составляет $44 - 20 = 24$.

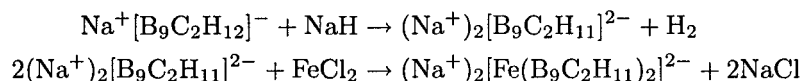
- 10.10** Исходное вещество $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ превращают в *клозо*-карборан $1,2\text{-B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ обработкой ацетиленом в присутствии основания Льюиса, обычно диэтилсульфида:



Это соединение разрушают, удаляя атом бора в форме $\text{B}(\text{OEt})_3$:



Эту соль депротонируют и обрабатывают FeCl_2 для получения требуемого продукта:



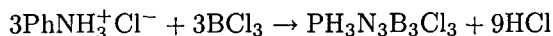
- 10.11 а)** Оба этих соединения имеют слоистую структуру. Слои в нитриде бора и в графите состоят из сочлененных по ребрам шестиугольников, так что каждый атом B или N в BN имеет три ближайших соседа из атомов другого вида, а в графите каждый атом C имеет три ближайших соседних атома C . Длины связей $\text{B}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ в пределах слоя составляют $1,45 \text{ \AA}$ и $1,42 \text{ \AA}$ соответственно, т. е. они значительно короче, чем расстояния между слоями ($3,33 \text{ \AA}$ и $3,35 \text{ \AA}$ соответственно). В нитриде бора гексагональные циклы B_3N_3 располагаются непосредственно друг над другом, так что атомы B и N из соседних слоев находятся на расстоянии $3,33 \text{ \AA}$ друг от друга, а в графите шестиугольники C_6 сдвинуты друг относительно друга в соседних слоях (см. рис. 10.17), так что атомы C соседних слоев находятся на расстоянии или $3,35 \text{ \AA}$, или $3,64 \text{ \AA}$ (это можно установить самостоятельно, используя тригонометрию).

б) Графит реагирует со щелочными металлами и с галогенами (см. ответ на вопрос В10.7). Напротив, нитрид бора не реакционноспособен.

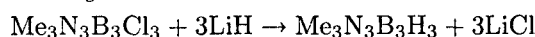
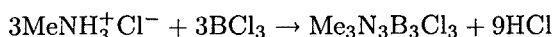
в) Большой интервал между ВЗМО и НСМО в нитриде бора, который обуславливает его свойства как изолятора, может объяснить и его низкую реакционную способность: поскольку ВЗМО в нитриде бора лежит относительно низко по энергии, с нее труднее удалить электрон, чем с

ВЗМО графита, а так как НСМО у BN имеет относительно высокую энергию, добавить на нее электрон труднее, чем на НСМО графита.

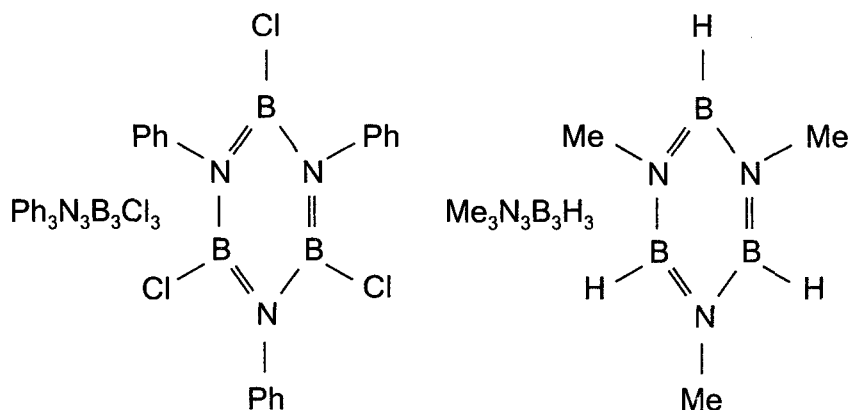
- 10.12 а) Реакция соли первичного аммония с трихлоридом бора дает N-замещенные В-трихлорборазины:



б) Сначала нужно приготовить $\text{Me}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$, используя $\text{MeNH}_3^+\text{Cl}^-$ и метод, описанный выше, затем провести обмен Cl^-/H^- , используя LiH как источник гидрид-ионов:



Структуры $\text{Ph}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ и $\text{Me}_3\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3$ показаны ниже.



- 10.13 Простые полиэдрические бораны подразделяют на три основных типа: *клозо*-структуры $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, *нидо*-структуры B_nH_{n+4} и *арачно*-структуры B_nH_{n+6} . Первое соединение в этом упражнении, B_4H_{10} — пример соединений B_nH_{n+6} с $n = 4$, поэтому оно относится к *арачно*-боранам. Его название — тетраборан(10), а строение приведено в табл. 10.4: два фрагмента В—Н объединены (2с-2е)-связью В—В; к этому фрагменту B_2H_2 присоединены четырьмя гидридными мостиками два фрагмента BH_2 (мостиковые связи В—Н—В являются (3с-2е)-связями). Второе соединение, B_5H_9 — пример соединений B_nH_{n+4} с $n = 5$, так что это *нидо*-боран. Его название — пентаборан(9), строение также приведено в табл. 10.4: четыре фрагмента В—Н объединены четырьмя гидридными мостиками, образуется фрагмент B_4H_8 , в котором четыре атома бора находятся в одной плоскости, над этой плоскостью расположен апикальный фрагмент В—Н, соединенный со всеми четырьмя атомами бора. Третье соединение — это пример карборана, в котором два фрагмента С—Н заменяют два фрагмента В—Н[−] в $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, в результате образуется 1,2- $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, который сохраняет *клозо*-структуру своего предшественника, иона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Его название — 1,2-дикарба-*клозо*-додекаборан(12), строение показано на схеме 24: плоский пятиугольник

B_5H_5 соединен с плоским пятиугольником B_4CH_5 , повернутым относительно первого на 36° ; над первой плоскостью расположен фрагмент $B-H$, а над второй — $C-H$.

- 10.14** В ряду боранов кислотность увеличивается с увеличением размера борана. Причина в том, что отрицательный заряд, образующийся при депротонировании, может быть лучше делокализован по крупному аниону с большим числом атомов бора, чем по небольшому аниону. Следовательно, кислотность по Брэнстеду увеличивается в ряду $B_2H_6 < B_5H_9 < B_{10}H_{14}$.

- 10.15** а) В табл. 10.6 показано, что запрещенная зона существенно уменьшается от алмаза (5,47 эВ) к серому олову (~ 0 эВ). В соответствии с этой закономерностью уменьшения ширины запрещенной зоны сверху вниз по группе, ширина запрещенных зон для соединений групп III-V BN, AlP и GaAs уменьшается в том же порядке (B и N — элементы второго периода, Al и P — элементы третьего периода, Ga и As — элементы четвертого периода).

б) Кремний относится к полупроводникам. Для материалов этого типа электропроводность увеличивается при повышении температуры (см. разд. 3.15). Следовательно, электропроводность Si выше при $40^\circ C$, чем при $20^\circ C$. Напомним, что электропроводность металлов уменьшается при повышении температуры.

в) Зависимость электропроводности от температуры описывается функцией

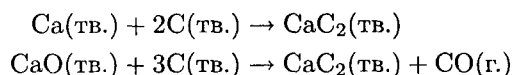
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT)$$

Следовательно, чем шире запрещенная зона E_g , тем сильнее изменяется σ при данном изменении температуры. Поскольку запрещенная зона для AlP шире, чем для GaAs, электропроводность первого соединения более чувствительна к температуре.

- 10.16** Распределение карбидов в периодической таблице показано на рис. 10.24. Если не получается полностью построить эту диаграмму, следует вспомнить, что солеобразные карбиды образуют те же элементы, которые образуют солеобразные гидриды и ионные металлоорганические соединения, а именно щелочные и щелочноземельные металлы. Кроме того, карбид алюминия также солеобразный. Металлоподобные карбиды образуют металлы начала и середины d -блока. Ковалентные карбиды образуют те два неметалла, которые также образуют металлоорганические соединения, а именно бор и кремний.

- 10.17** а) Это соединение образуется при нагревании графита в парах калия или при обработке графита раствором калия в жидком аммиаке. Атомы калия окисляются до ионов K^+ , их электроны переходят на HСМО π^* -орбитали графита. Ионы калия внедряются между слоями восстановленного графита, так что образуется слоистая структура из чередующихся слоев sp^2 -гибридизованных атомов углерода и ионов калия. Структура KC_8 , представляющего собой пример солеобразного карбида, показана на рис. 10.25.

б) Существуют два пути получения карбида кальция, оба они требуют очень высокой температуры ($\geq 2000^\circ\text{C}$). Первый — прямое взаимодействие простых веществ, второй — реакция оксида кальция с углеродом:

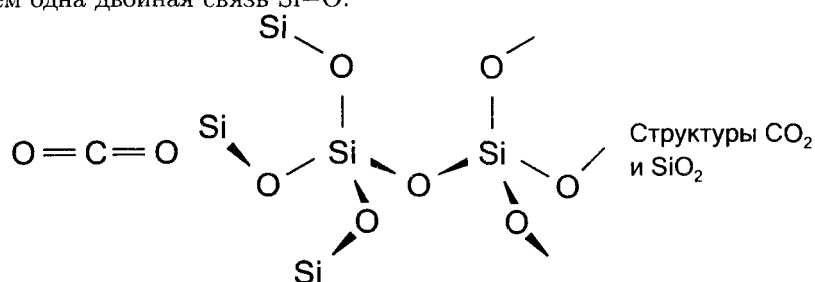


Его структура значительно отличается от структуры КС_8 . В графите и КС_8 каждый атом углерода связан с тремя другими атомами С, а карбид кальция содержит дискретные ионы C_2^{2-} с тройной связью углерод–углерод.

в) Получить это соединение можно обработкой раствора C_{60} (возможно, в толуоле) металлическим калием. Оно является ионным, т. е. содержит дискретные ионы K^+ и C_{60}^{3-} (см. разд. 10.8,а «Кластеры углерода»).

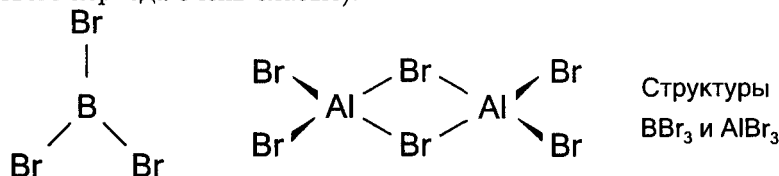
- 10.18** Низкую степень кристалличности имеют три формы углерода: сажа, активированный уголь и углеродное волокно (см. разд. 10.8,г). Углеродная сажа используется как пигмент и как добавка к резине для автомобильных шин для повышения ее прочности и уменьшения изнашиваемости. Активированный уголь используется как сорбент. Углеродное волокно имеет большую прочность на разрыв и также используется для увеличения прочности материалов, в которые оно добавляется. Материал, называемый аморфным кремнием, в действительности является твердым гидридом кремния SiH_x ($x \leq 0,5$), что упоминалось в разд. 10.11 и обсуждалось в разд. 8.12,а. Он используется в фотоэлектрических устройствах. Пятый аморфный материал, упомянутый в этой главе, — это плавленый кварц (аморфный SiO_2 , см. разд. 10.13), который используется для производства лабораторной посуды, прозрачной для УФ излучения.
- 10.19 а)** Различные аллотропные модификации простого вещества бора состоят из икосаэдров B_{12} , связанных друг с другом различными способами. В противоположность этому, металлический алюминий обладает кубической плотнейшей упаковкой при всех температурах. В соответствии с более локализованными связями в боре, он является полупроводником, в то время как алюминий — металл. Единственная важная форма кремния имеет структуру алмаза, названную так по одной из природных модификаций углерода. Несмотря на однотипные структуры, кремний является полупроводником, а алмаз (аллотропная модификация углерода) — изолятором (однако следует вспомнить, что полупроводники и изоляторы — это просто крайние случаи электропроводности одного типа; см. разд. 3.15). Немного более устойчивая форма углерода — графит — не имеет аналога для кремния. Графит — полупроводник в направлении, перпендикулярном плоскостям sp^2 -гибридизованных атомов углерода, и металл в направлении, параллельном плоскостям.

б) Диоксид углерода – газ при обычных условиях, а диоксид кремния – твердое вещество с высокой температурой плавления (1710°C). Оба элемента образуют по четыре ковалентные связи с атомами кислорода, но строение этих соединений совершенно разное, что согласуется с различиями в физических свойствах. CO_2 содержит две связи $\text{C}=\text{O}$ и является трехатомной молекулой, в SiO_2 присутствуют четыре одинарных связи $\text{Si}-\text{O}$, в результате соединения образуется трехмерный ковалентный каркас. Причины, обуславливающие это различие, обсуждаются в разд. 3.10,б: две одинарные связи $\text{C}-\text{O}$ слабее, чем одна двойная связь $\text{C}=\text{O}$, тогда как две одинарные связи $\text{Si}-\text{O}$ прочнее, чем одна двойная связь $\text{Si}=\text{O}$.

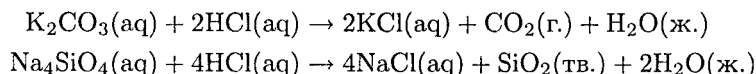


в) Тетрагалогениды углерода не являются кислотами Льюиса, несмотря на то что центральный атом углерода имеет четыре электроотрицательных лиганда. Валентные s - и p -орбитали углерода принимают участие в образовании связей с атомами галогена, и углерод не имеет низких по энергии свободных орбиталей, на которые он мог бы принимать электронные пары от оснований Льюиса. Напротив, кремний имеет валентные $3d$ -орбитали и может образовывать комплексы с одним или двумя основаниями Льюиса, давая структуры, в которых кремний имеет координационное число 5 или 6 соответственно.

г) Галогениды бора – плоские треугольные молекулы; при обычных условиях эти вещества являются газами или легколетучими жидкостями. Напротив, галогениды алюминия являются твердыми веществами с трехмерной каркасной структурой для $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ и с димерными молекулами Al_2X_6 для $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$. Различия между галогенидами бора и алюминия можно интерпретировать на основе их относительных размеров. Так как атом бора существенно меньше, он 1) не образует галогенидные мостики, которые возможны для AlX_3 , и 2) может образовывать такие связи с галогенами, которые имеют частично характер двойной связи, в отличие от связей $\text{Al}-\text{X}$, которые являются одинарными (как обсуждалось выше при сравнении CO_2 и SiO_2 , двойные связи у элементов третьего периода очень слабые).



- 10.20** Оба эти соединения реагируют с кислотой с образованием оксидов (CO_2 для углерода и SiO_2 для кремния). Уравнения реакций имеют следующий вид:



Вторая реакция — это один из возможных путей получения силикагеля.

- 10.21** В противоположность трехмерной каркасной структуре SiO_2 , структуры жадеита и каолинита содержат одно- и двумерные бесконечные фрагменты соответственно. В жадеите ионы представляют собой линейные полимеры из тетраэдров SiO_4 , каждый из которых связан мостиковыми атомами кислорода с двумя соседними тетраэдрами, образуя бесконечную цепь (в разд. 10.13 такая структура названа цепочечным метасиликатом, схема 43). Каждый атом кремния связан с двумя мостиковыми и двумя концевыми атомами кислорода. Двумерные алюмосиликатные слои в каолините представляют другой способ объединения тетраэдров SiO_4 (см. рис. 10.27). Каждый атом кремния имеет в своем окружении три мостиковых атома кислорода, связанных с другим атомом кремния в плоскости, и один атом кислорода, связанный с атомом алюминия.
- 10.22** а) Содалитовая полость основана на усеченном октаэдре (см. ответ на вопрос В10.10). Каждая из жирных линий на рисунке октаэдра, усеченного по одной из его осей C_4 , представляет собой связь $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{Si}$ или Al). На рисунке восемь таких линий, а поскольку процедура усечения повторяется шесть раз (чтобы получить содалитовую полость), то число мостиковых атомов кислорода равно $8 \cdot 6 = 48$.
б) Как показано на рис. 10.30, восемь содалитовых фрагментов объединены вместе и образуют большую полость цеолита А. Центральный полиэдр имеет шесть восьмиугольных граней (одна из них находится на переднем плане рисунка и лучше видна) и восемь меньших по размеру квадратных граней. Если посмотреть на рис. 10.29, видно, что усеченный октаэдр имеет 8 шестиугольных граней и 4 меньших квадратных грани. Таким образом, объединение восьми усеченных октаэдров порождают центральную полость, которая отличается от усеченного октаэдра.
- 10.23** Общая структура алюмосиликатов состава $2 : 1$, к которым относятся пиррофиллит и слюда мусковит, показана на рис. 10.28. Дискретные слои $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ состоят из слоев октаэдров AlO_6 , расположенных между слоями тетраэдров SiO_4 . В пиррофиллите, который имеет формулу $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (отметим: 2 Si на 1 Al, отсюда название алюмосиликат $2 : 1$), слои $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ не имеют заряда, что приводит только к слабым вандерваальсовым взаимодействиям между слоями, несмотря на сильные связи $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{O}$ в каждом слое. В слюде мусковит, которая имеет формулу $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$, один ион $\text{Al}(\text{III})$ замещает ион $\text{Si}(\text{IV})$ в слое тетраэдров SiO_4 (т.е. в этих слоях

присутствуют тетраэдры AlO_4). В результате слои имеют отрицательный заряд, который компенсируют ионы калия. Они располагаются между слоями, поэтому слои в слюде мусковит удерживаются вместе относительно сильными ионными связями $\text{K}-\text{O}$. Этим объясняется тот факт, что слюда значительно тверже, чем пиррофиллит.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Трихлорид бора можно получить из B_2O_3 и CCl_4 при высокой температуре. Напишите уравнение этой реакции. Как вы думаете, что обеспечивает основную движущую силу этой реакции?
- 2 Предскажите структуры B_2H_7^- и B_3H_8^- .
- 3 Нарисуйте вероятную структуру для аниона $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, который содержит два шестичленных цикла.
- 4 Объясните, почему боразин по отношению к HCl более реакционноспособен, чем бензол.
- 5 Определите степени окисления элементов в TlI_3 и GaCl_2 .
- 6 Существует только одна *устойчивая* форма углерода при 25°C и 1 атм — графит. Объясните существование алмаза и C_{60} при этих условиях.
- 7 Дитиокарбамат-анион R_2NCS_2^- является важным лигандом. Предложите метод получения натриевой соли диметилдитиокарбамата, исходя из сероуглерода; напишите уравнения реакций.
- 8 Связь $\text{Si}-\text{H}$ только немного прочнее, чем связь $\text{Ge}-\text{H}$. Однако связь $\text{Si}-\text{F}$ намного прочнее, чем связь $\text{Ge}-\text{F}$. Объясните эти различия.
- 9 Нарисуйте структуры нескольких повторяющихся единиц из $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}]_n$, $[\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}]_n$ и SiO_2 . Какова возникающая картина?
- 10 Объясните, как работают молекулярные сита.

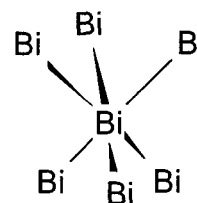
11 ГРУППЫ АЗОТА И КИСЛОРОДА

14	15	16	17
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At
	V	VI	

Среди элементов групп азота и кислорода нет истинных металлов в отличие от групп 13/III и 14/IV. В своих соединениях они демонстрируют широкий спектр степеней окисления (например, N_2O , NO и NO_2 ; $S_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} и SO_4^{2-}) и, следовательно, обладают богатой химией окислительно-восстановительных процессов. Тяжелые элементы образуют циклические и кластерные соединения. Некоторые промышленно важные химические реактивы содержат элементы этих двух групп, например серная кислота и аммиак.

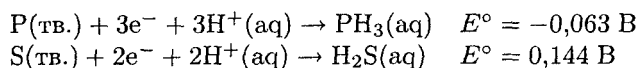
ВОПРОСЫ

В11.1 Если рассматривать только три ближайших соседа, окружение каждого атома висмута представляет собой тригональную пирамиду, подобную NH_3 . Вид сбоку на структуру висмута показан справа. Согласно модели ОЭПВО, такая геометрия возможна для атома, который имеет три связывающие пары электронов и одну неподеленную пару.



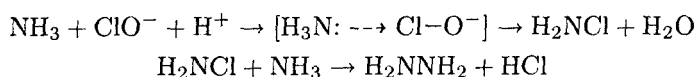
В11.2 Для того чтобы оценить окислительные способности вещества, нужно определить, насколько легко оно восстанавливается. В таблице стан-

дартных потенциалов в приложении 2 можно найти следующие данные:

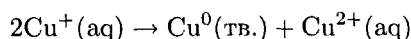


Так как $\Delta G = -\nu F E^\circ$, сера легче восстанавливается и, следовательно, является более сильным окислителем. Это согласуется с более высокой электроотрицательностью серы ($\chi = 2,58$) по сравнению с фосфором ($\chi = 2,19$). Как видно из гл. 12, наиболее электроотрицательный элемент фтор является наиболее сильным окислителем среди простых веществ.

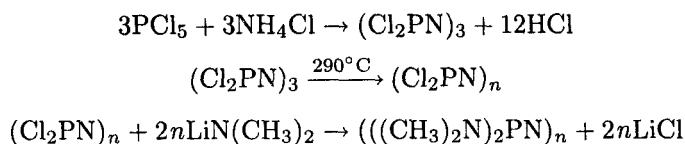
В11.3 Для получения гидразина используют следующие реакции:



Обе эти реакции можно рассматривать как окислительно-восстановительные, потому что формально степень окисления атома N меняется (от -3 до -1 в первой реакции и от -1 и -3 до -2 и -2 во второй реакции). Механизмы обеих реакций включают нуклеофильную атаку NH_3 (основание Льюиса) или на ClO^- , или на NH_2Cl (действующие как кислоты Льюиса). Реакция, используемая для синтеза гидроксилamina, в которой образуется интермедиат $\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2$, вероятно, включает атаку HSO_3^- (действующего как основание Льюиса) на NO_2^- (действующий как кислота Льюиса), хотя, поскольку формально степень окисления азота меняется с $+3$ в NO_2^- до $+1$ в $\text{N}(\text{OH})(\text{SO}_3)_2$, эта реакция также может рассматриваться как окислительно-восстановительная. Считать ли эти реакции окислительно-восстановительными или реакциями нуклеофильного замещения, зависит от контекста, в котором они обсуждаются. Нетрудно понять, что эти реакции не включают простой электронный перенос, как в реакции

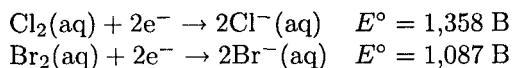


В11.4 Циклические дихлорфосфазены $(\text{Cl}_2\text{PN})_3$ (структура 17) и $(\text{Cl}_2\text{PN})_4$ (структура 18) — удобные исходные вещества для получения полидихлорфосфазенов, которые могут быть превращены в другие полифосфазены нуклеофильным замещением по связям $\text{P}-\text{Cl}$. В этом случае в качестве нуклеофила следует использовать анион $\text{N}(\text{CH}_3)_2^-$ (его литиевую соль получают из диметиламина и металлического лития):



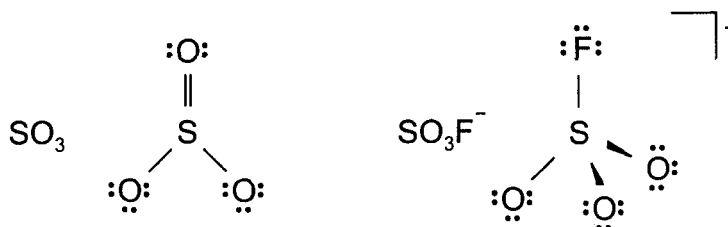
В11.5 Нужно определить, находится ли стандартный потенциал восстановления Cl_2 до Cl^- или Br_2 до Br^- в интервале, ограниченном потенциа-

лами восстановления O_2 до H_2O_2 (0,695 В) и H_2O_2 до H_2O (1,76 В). Из приложения 2 можно получить следующую информацию:



Так как оба потенциала находятся в пределах заданного интервала, и хлорид-, и бромид-ионы могут катализировать разложение H_2O_2 . Особую осторожность надо соблюдать при длительном хранении H_2O_2 , так как даже следовые количества этих анионов могут медленно разрушать соединение.

- В11.6** Структуры Льюиса показаны ниже (для SO_3 изображена только одна из трех возможных резонансных структур). Центральный атом серы в триоксиде серы находится в треугольном окружении, и, так как все связи S–O эквивалентны, точечная группа симметрии D_{3h} . Центральный атом серы во фторсульфат-ионе находится в тетраэдрическом окружении, но ион имеет симметрию C_{3v} , а не T_d .



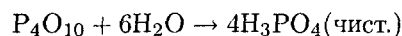
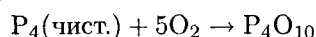
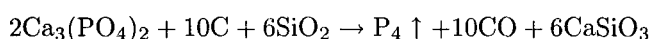
- В11.7** Каждый атом германия в этом кластере имеет четыре валентных электрона, поэтому кластер имеет $(9 \cdot 4) + 2 = 38$ электронов, или 19 электронных пар. Если предположить, что каждый атом имеет неподеленную пару, направленную в противоположную сторону от остальных атомов кластера (и, следовательно, недоступную для формирования связей Ge–Ge), то остается 10 пар скелетных электронов, или на одну больше, чем число атомов в кластере. Это дает возможность предположить *клатро*-структуру; структура Ge_9^{2-} , показанная на схеме **38**, имеет такой же скелет, что и структура *клатро*- $B_9H_9^{2-}$, показанная на рис. 10.12.

УПРАЖНЕНИЯ

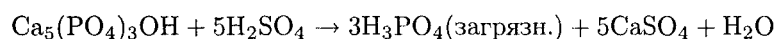
- 11.1** В представленном ниже списке свойства полония опущены, так как химия этого элемента малоизучена из-за его радиоактивности.

	Тип элемента	Двухатомный газ?	Достигается максимальная степень окисления?	Проявляется эффект инертной пары?
N	Неметалл	Да	Да	Нет
P	Неметалл	Нет	Да	Нет
As	Неметалл	Нет	Да	Нет
Sb	Металлоид	Нет	Да	Нет
Bi	Металлоид	Нет	Да	Да
O	Неметалл	Да	Нет	Нет
S	Неметалл	Нет	Да	Нет
Se	Неметалл	Нет	Да	Нет
Te	Неметалл	Нет	Да	Нет

- 11.2 а)** Исходное вещество — гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, который перерабатывают в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Это соединение обрабатывают углеродом для восстановления фосфора(V) в PO_4^{3-} до $\text{P}(0)$ в P_4 и оксидом кремния SiO_2 для сохранения кальцийсодержащих продуктов в расплавленном состоянии для более простого удаления их из печи. Фосфор дополнительно очищают сублимацией, затем окисляют кислородом до P_4O_{10} , который гидратируют и превращают в чистую H_3PO_4 .



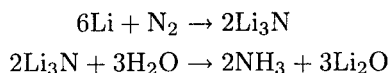
- б)** В этом случае гидроксиапатит обрабатывают серной кислотой, получая фосфорную кислоту, которая содержит в небольших количествах многие примеси.



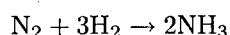
- в)** Синтез фосфорной кислоты для удобрений (т.е. загрязненной) состоит из одной стадии и дает продукт, почти не требующий очистки. В противоположность этому, получение чистой фосфорной кислоты включает несколько стадий синтеза и требующую много времени и дорогую стадию очистки — сублимацию белого фосфора P_4 .

- 11.3 а)** Нитрид лития — один из двух бинарных нитридов, которые можно получить прямым взаимодействием простых веществ (второй — Mg_3N_2). Так как он содержит ион N^{3-} , который является чрезвычайно

сильным основанием, то он может гидролизоваться водой с образованием аммиака:



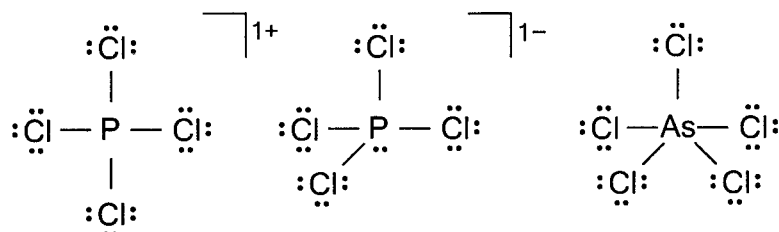
б) Для того чтобы эта реакция протекала с заметной скоростью, требуются высокие температура и давление:



в) Второй процесс значительно дешевле, чем первый, несмотря на то, что он должен проводиться при высоких температуре и давлении. Причина в том, что литий, подобно большинству электроположительных металлов (включая алюминий), чрезвычайно дорог.

- 11.4 Единственный выделенный хлорид азота NCl_3 термодинамически неустойчив по отношению к распаду на простые вещества (т. е. $\Delta_f G > 0$). Соединение NCl_5 неизвестно. В противоположность этому, оба хлорида фосфора (PCl_3 и PCl_5) устойчивы, их можно получить прямым взаимодействием фосфора с хлором.

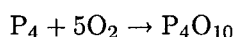
- 11.5 а) Структура Льюиса показана ниже. Вокруг центрального атома фосфора четыре связывающие пары электронов, структура — тетраэдр.



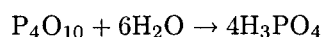
б) Структура Льюиса показана выше. Вокруг центрального атома фосфора четыре связывающие пары и одна неподеленная пара электронов, структура — “качели” (электронные пары образуют тригональную бипирамиду, неподеленная пара находится в экваториальной плоскости).

в) Структура Льюиса показана выше. Вокруг центрального атома мышьяка пять связывающих пар электронов, структура — тригональная бипирамида.

- 11.6 а) Уравнение имеет следующий вид:



б) Уравнение реакции выглядит так:

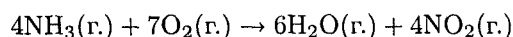


- 11.7 Из перечисленных частиц изоэлектронны O_2^{2-} и N_2H_5^+ , O_2^+ и NO , а также CN^- , N_2 и NO^+ . Основность по Льюису увеличивается, а окислительная способность уменьшается с увеличением отрицательного заряда. В первой паре анионная частица O_2^{2-} — сильное основание Льюиса,

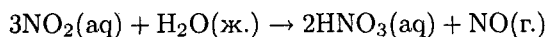
катионная частица легче восстанавливается и, следовательно, является более сильным окислителем. Во второй паре нейтральная частица NO — более сильное основание Льюиса, но катионная частица — более сильный окислитель. В третьей группе частица с положительным зарядом (NO^+) легче восстанавливается и, следовательно, является более сильным окислителем, а анион CN^- — наиболее сильное основание Льюиса.

- 11.8 а) Изоэлектронная частица — карбонат-анион CO_3^{2-} .
 б) Изоэлектронная и изоструктурная частица — анион CO_2^{2-} .
 в) Изоэлектронная и изоструктурная частица — оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
 г) Таких частиц три: цианид-ион CN^- , монооксид углерода CO и ацетиленид-анион C_2^{2-} (обычно называемый карбид-ионом).
 д) Изоэлектронная и изоструктурная частица — CH_3^- .

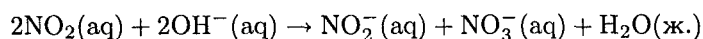
- 11.9 а) Синтез азотной кислоты (соединения с высшей степенью окисления азота) начинается с аммиака (наиболее восстановленной формы азота):



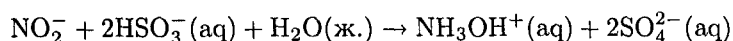
Для обеспечения требуемой скорости этой реакции необходима высокая температура: аммиак — горючий газ, но при комнатной температуре он не реагирует быстро с кислородом воздуха. Вторая стадия в получении азотной кислоты — высокотемпературное диспропорционирование NO_2 в воде:



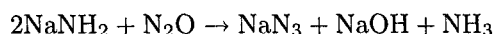
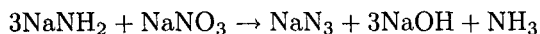
б) В то время как диспропорционирование NO_2 в кислой среде дает NO_3^- и NO (см. пункт а)), в щелочном растворе образуется нитрит-ион:



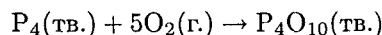
в) Протонированная форма гидроксилamina образуется в очень необычной реакции между нитрит-ионом и бисульфит-ионом в холодном водном кислом растворе (ион NH_3OH^+ может быть депротонирован щелочью):



г) Азид-ион может быть получен из безводного расплавленного амида натрия (т. пл. $\approx 200^\circ\text{C}$) при действии или нитрат-иона, или N_2O при нагревании:



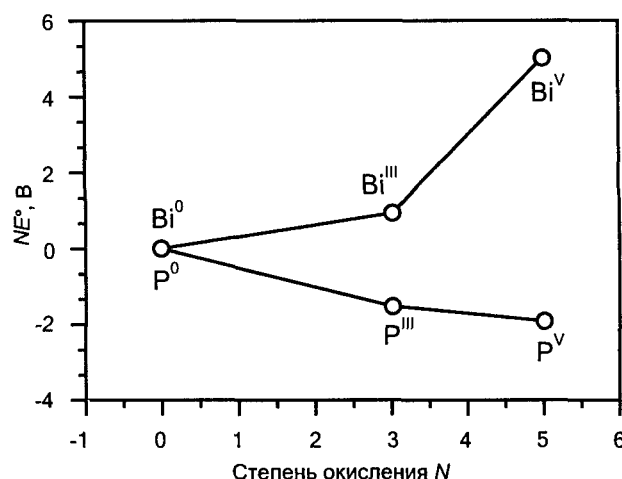
- 11.10 Это соединение образуется при полном сгорании белого фосфора, как показано ниже:



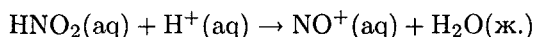
Строение P_4 — тетраэдр из атомов фосфора с шестью σ -связями P—P. Как сказано в разд. 11.1, белый фосфор (P_4) выбран как стандарт для

термодинамических расчетов, хотя он не является наиболее устойчивой фазой фосфора как простого вещества.

- 11.11** Необходимо вспомнить следующее: 1) Bi(III) более устойчив, чем Bi(V), 2) P(III) и P(V) примерно одинаково устойчивы (т. е. Bi(V) — сильный окислитель, а P(V) — нет). Это означает, что точка для Bi(III) на диаграмме Фроста лежит *ниже* линии, соединяющей точки Bi(0) и Bi(V), в то время как точка для P(III) расположена очень близко к линии, соединяющей точки P(0) и P(V). Основные части диаграмм Фроста для этих двух элементов показаны на рисунке (полные диаграммы Фроста см. на рис. 11.5).



- 11.12** Скорость реакции, в которой нитрит ион восстанавливается (т. е. он действует как окислитель), увеличивается при уменьшении pH. Таким образом, кислота повышает скорость окисления нитрит-ионом. Причина в том, что в сильноокислой среде NO_2^- превращается в ион нитрозония NO^+ :

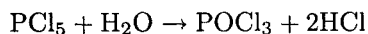


Эта катионная форма кислоты Льюиса может образовывать комплексы с основаниями Льюиса, претерпевающими окисление (частицы, которые окисляются, часто обладают избытком электронов и, следовательно, являются основаниями). Таким образом, при низких pH окислитель (NO^+) химически отличается от окислителя при высоких pH (NO_2^-).

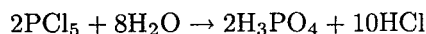
- 11.13** Приведенные экспериментальные данные позволяют предположить, что более одной молекулы NO входит в активированный комплекс (т. е. участвует в стадии, определяющей скорость процесса), поскольку скорость реакции зависит от концентрации NO. Следовательно, в уравнение скорости концентрация NO должна входить в степени выше 1. Оказалось, что это реакция второго порядка по NO: лимитирующей скоростью реакции с кислородом предшествует равновесие между NO

и его димером N_2O_2 . При высоких концентрациях NO концентрация димера тоже высока.

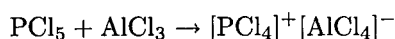
- 11.14 а) В этом случае вода образует прочную двойную связь $P=O$, высвобождается 2 моль HCl и формируется “тетраэдр” $POCl_3$ (истинная симметрия C_{3v}):



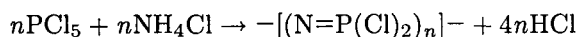
б) Когда вода в избытке, гидролизуются все связи $P-Cl$, в результате образуется фосфорная кислота:



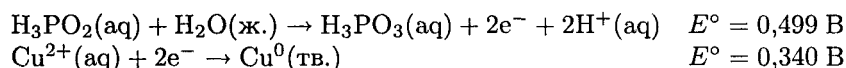
в) По аналогии с реакцией другой кислоты Льюиса группы 13/III (BCl_3), PCl_5 отдает хлорид-ион, образуя соль. И катион, и анион тетраэдрические.



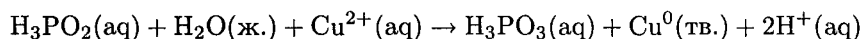
г) Образуются фосфазены, содержащие циклические молекулы или линейно-цепочечные полимеры $(=P(Cl)_2-N=P(Cl)_2-N=)$:



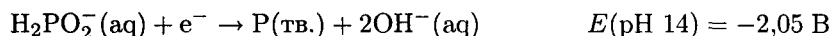
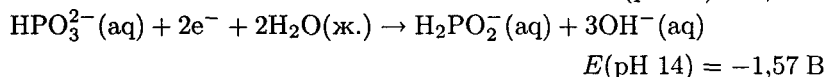
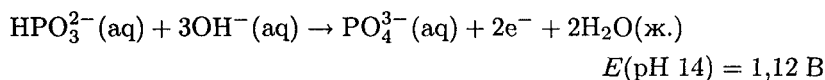
- 11.15 Стандартный потенциал суммарный реакции можно рассчитать из стандартных потенциалов следующих двух полуреакций:



Реакция в целом имеет следующий вид:

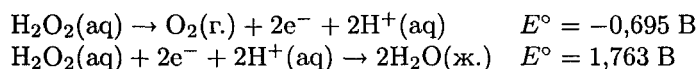


ее стандартный потенциал $E^\circ = 0,839 \text{ В}$. Чтобы определить, можно ли использовать HPO_3^{2-} и $H_2PO_2^-$ как окислители или восстановители, нужно сравнить значения E для их окисления и восстановления при pH 14 (эти потенциалы приведены в приложении 2):

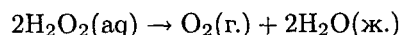


Так как положительный потенциал дает отрицательное значение ΔG , окисление HPO_3^{2-} и $H_2PO_2^-$ намного предпочтительнее, чем их восстановление, поэтому данные ионы — восстановители, а не окислители.

- 11.16 а) Для расчета стандартного потенциала реакции диспропорционирования нужно просуммировать потенциалы процессов окисления и восстановления рассматриваемых частиц. Для пероксида водорода в кислой среде полуреакции окисления и восстановления таковы:



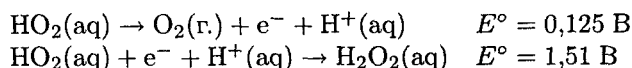
Следовательно, стандартный потенциал реакции



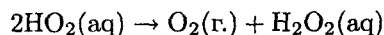
равен $(-0,695) + (1,763) = 1,068$ В.

б) Как обсуждалось в ответе на вопрос В11.5, Cr^{2+} может катализировать разложение пероксида водорода, если восстановительный потенциал $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ попадает в интервал между значениями потенциалов восстановления O_2 до H_2O_2 (0,695 В) и H_2O_2 до H_2O (1,76 В). В приложении 2 указано, что восстановительный потенциал $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ составляет $-0,424$ В, таким образом, Cr^{2+} не способен разлагать H_2O_2 .

в) Полуреакции окисления и восстановления надпероксид-иона в кислой среде можно записать так:



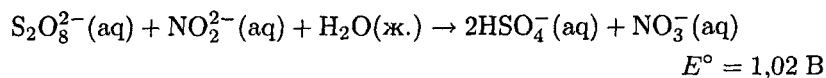
Следовательно, стандартный потенциал реакции

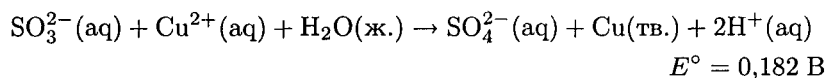


составляет $(0,125 \text{ В}) + (1,51 \text{ В}) = 1,63 \text{ В}$. Поскольку 1 В эквивалентен 96,5 кДж, то $\Delta_r G^\circ = 157$ кДж. Для диспропорционирования H_2O_2 (пункт а)) $\Delta_r G^\circ = 103$ кДж.

- 11.17 Как объяснялось в ответе к упражнению 5.27, такие анионные частицы, как S_4^{2-} и Te_3^{2-} , по своей природе являются основаниями, они не могут быть изучены в растворителях, относящихся к кислотам Льюиса, потому что образование комплекса не позволяет изучить сам по себе анион. Следовательно, так как растворитель с основными свойствами этилендиамин не взаимодействует с Na_2S_4 или K_2Te_3 , то он лучший растворитель, чем диоксид серы. С другой стороны, анион Al_2Cl_7^- не является основанием, несмотря на его отрицательный заряд. Причина в том, что он легко может диссоциировать на две частицы, одна из которых — сильная кислота (AlCl_3), а другая — слабое основание (AlCl_4^-). Для того чтобы предотвратить образование комплекса с сильной кислотой Льюиса AlCl_3 , нужно выбрать растворитель, который сам является кислотой Льюиса, в данном случае это SO_2 .

- 11.18 Значения E° для пар $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ и $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ равны 1,96 В, 0,158 В и 0,400 В соответственно. Пероксодисульфат-ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ очень легко восстанавливается и, таким образом, является сильным окислителем. Сульфат-ион SO_4^{2-} не является ни сильным окислителем, ни сильным восстановителем. Сульфит-ион, в свою очередь, относительно легко окисляется до сульфат-иона и, следовательно, является умеренным восстановителем. Возможны следующие окислительно-восстановительные реакции:



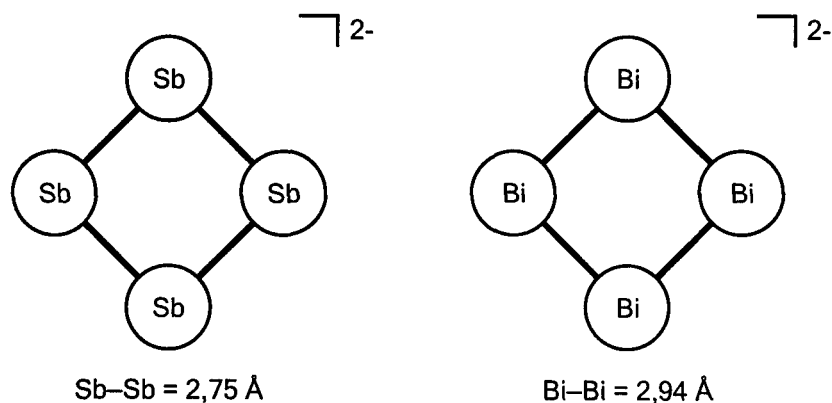


11.19 а) Формулы этих ионов H_5TeO_6^- и HSO_4^- (соответствующие кислоты — H_6TeO_6 , или $\text{Te}(\text{OH})_6$, и H_2SO_4).

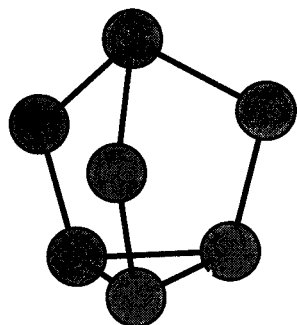
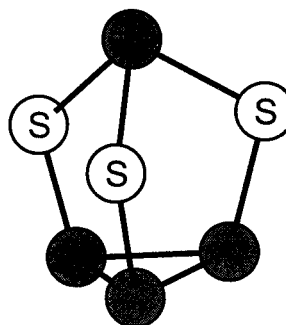
б) Атом теллура значительно больше по размеру, чем атом серы, поэтому он легко может увеличивать свое координационное число. Эта закономерность наблюдается и в других группах p -блока (например, перхлорат- и периодат-ионы, см. гл. 12).

в) Такой пример есть и в этой группе. В щелочных растворах формулы оксоанионов элементов группы 15/V в высшей степени окисления — PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} и $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

11.20 а) Сурьма, как и висмут, находится в группе 15/V. Следовательно, ион $[\text{Sb}_4]^{2-}$ изоэлектронен иону $[\text{Bi}_4]^{2-}$, который имеет плоскую структуру (симметрия D_{4h}), показанную на схеме 37. Оба иона имеют 22 валентных электрона ($(5 \cdot 4) + 2 = 22$). Другие кластеры из четырех атомов элемента p -блока с 22 валентными электронами — Se_4^{2+} и Te_4^{2+} . Они также изоэлектронны Sb_4^{2-} и Bi_4^{2-} и имеют плоское строение (D_{4h}) (см. структуру 39).

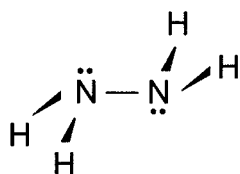


б) Этот ион содержит семь атомов и 38 валентных электронов ($((7 \cdot 5) + 3 = 38)$). Соединение P_4S_3 , показанное на схеме 41, также имеет семь атомов и 38 валентных электронов ($((4 \cdot 5) + (3 \cdot 6) = 38)$). Таким образом, поскольку изоэлектронные частицы часто имеют одинаковое строение, для $[\text{P}_7]^{3-}$ вероятна структура, подобная структуре P_4S_3 . Соединение Sr_3P_{14} действительно содержит дискретные ионы $[\text{P}_7]^{3-}$, строение которых показано на рисунке.

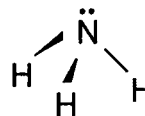
Строение иона $[P_7]^{3-}$ в Sr_3P_{14} Строение P_4S_3
(см. структуру 41)

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Нарисуйте структуры Льюиса и предскажите геометрию NF_4^+ , $N_2F_3^+$, NH_2OH , $SPCl_3$ и PF_3Cl_2 .
- 2 Как с помощью спектроскопии ЯМР а) отличить растворы $Na_5P_3O_{10}$ и $Na_6P_4O_{13}$ и б) определить геометрию SF_4 ?
- 3 Объясните, почему гидразин более слабое основание, чем аммиак.



Гидразин



Аммиак

- 4 Между азотом и фосфором существует больше химических отличий, чем в любой другой паре элементов из 2 и 3 периодов, входящих в одну группу. Перечислите как можно больше этих различий.
- 5 Температура кипения PF_5 ($-75^\circ C$) ниже, чем для PCl_5 (сублимация при $162^\circ C$). Напротив, температура кипения SbF_5 ($150^\circ C$) выше, чем для $SbCl_5$ ($79^\circ C$). Объясните различие.
- 6 При высокой температуре пары серы содержат молекулы S_2 . Расстояние S—S составляет $1,89 \text{ \AA}$, т. е. короче, чем расстояние S—S для S_8 ($2,06 \text{ \AA}$). Объясните этот факт.
- 7 Соединение $S_2O_6F_2$ — сильный окислитель. Нарисуйте его строение и объясните окислительные способности.

- 8 Соединения SF_6 и TeF_6 химически отличаются друг от друга. Первое соединение инертно по отношению к основаниям Льюиса, а второе образует фтороанионы, например TeF_7^- и TeF_8^{2-} . В чем состоит другое важное химическое различие между этими двумя соединениями?
- 9 Рассмотрите, как меняется строение оксидов металлов и их кислотно-основные свойства по Брёнстеду при изменении соотношения металл/кислород от 0,5 до 4.
- 10 Предскажите строение S_4N_3^+ и $(\text{NSF})_4$.

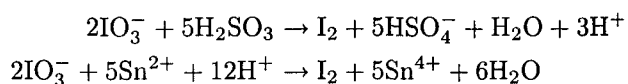
12 ГАЛОГЕНЫ И БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

		18
16	17	He
O	F	Ne
S	Cl	Ar
Se	Br	Kr
Te	I	Xe
Po	At	Rn
	VII	VIII

Галогены и благородные газы — две группы, которые содержат наиболее реакционноспособные и наименее реакционноспособные элементы соответственно. Тем не менее, есть сходство в их реакциях и в строении их соединений. Например, иод и ксенон образуют широкий ряд изоэлектронных и изоструктурных частиц, в том числе IF/XeF^+ , $\text{IF}_4^-/\text{XeF}_4$ и $\text{IO}_3^-/\text{XeO}_3$. Галогены образуют очень важный класс соединений с металлами *d*-блока, среди представителей этого класса есть и металлические, и ионные, и молекулярные соединения. Безводные галогениды металлов относятся к наиболее важным исходным веществам для неорганического синтеза.

ВОПРОСЫ

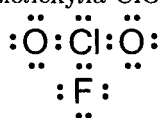
В12.1 Поскольку стандартный потенциал восстановления IO_3^-/I_2 равен 1,19 В (см. приложение 2), в качестве восстановителей могут быть использованы многие частицы, включая $\text{SO}_2(\text{aq})$ и $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ (потенциалы восстановления $\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3$ и $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ равны 0,158 В и 0,15 В соответственно). Уравнения реакций:



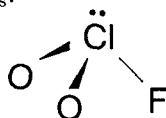
Восстановление иодата водным раствором оксида серы(IV) значительно дешевле, чем восстановление оловом(II), потому что SO_2 намного де-

шевле олова. Причина в том, что SO_2 — промежуточный продукт при производстве серной кислоты, а последняя производится в огромном количестве во всем мире.

- В12.2** Следует знать, что надежный путь предсказания структуры соединений элементов p -блока состоит в использовании структур Льюиса и модели ОЭПВО. Структура Льюиса для ClO_2F показана ниже. (Отметим, что центральным атомом является хлор, а не кислород или фтор: более тяжелый, менее электроотрицательный элемент всегда является центральным в межгалогенных соединениях и в соединениях, содержащих два разных галогена и кислород.) Три связывающих пары и одна неподеленная электронная пара приводят к геометрии тригональной пирамиды (см. рисунок). Эта структура обладает единственным элементом симметрии — плоскостью зеркального отражения, которая делит пополам угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ и включает атомы Cl и F . Следовательно, молекула ClO_2F имеет симметрию C_s .

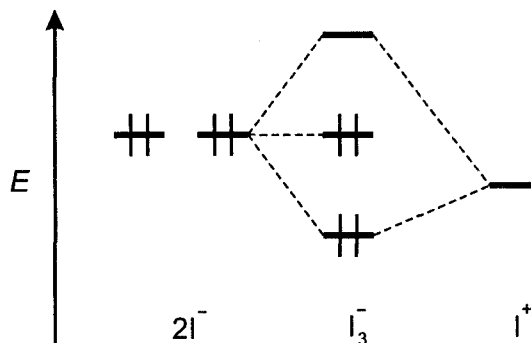


Структура Льюиса для ClO_2F



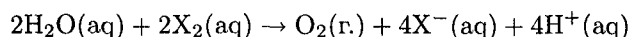
Тригонально-пирамидальное строение ClO_2F .

- В12.3** В качестве примеров можно привести I_3^- , IBr_2^- , ICl_2^- и IF_2^- . Во всех случаях полагают, что центральная частица I^+ имеет свободную орбиталь, которая взаимодействует с двумя донорами электронных пар: ru в случае $[\text{ru}-\text{I}-\text{ru}]^+$ и I^- в случае I_3^- .



Три центра предоставляют четыре электрона на три молекулярные орбитали: связывающую, несвязывающую и разрыхляющую.

- В12.4** Стандартный потенциал восстановления $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ равен 1,229 В. Если стандартный восстановительный потенциал галогена более положителен, чем это значение, галоген способен окислять воду, потому что потенциал реакции



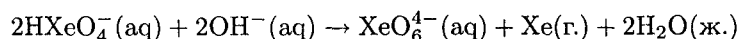
будет положительной величиной. Потенциалы X_2/X^- равны 3,053 В для фтора, 1,358 В для хлора, 1,087 В для брома и 0,535 В для иода. Следовательно, фтор и хлор способны окислять воду при низких значениях pH . Однако только реакция с фтором протекает быстро. Реакция

хлора с водой протекает настолько медленно, что промышленное получение хлора идет в присутствии воды (см. разд. 12.1).

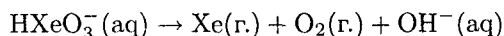
- B12.5** В задании сказано, что ксенат-ион (HXeO_4^-) разлагается на перксенат-ион (XeO_6^{4-}) ксенон и кислород, поэтому без уравнивания коэффициентов реакцию можно записать так:



Поскольку реакция протекает в щелочной среде, для уравнивания можно использовать частицы OH^- и H_2O . Легко заметить, что в правой части уравнения нет частиц, содержащих водород, поэтому очевидно, что вода пойдет в правую часть уравнения, а OH^- — в левую. Получается следующее уравнение:



Поскольку продуктами реакции являются перксенат (форма $\text{Xe}(\text{VIII})$) и простое вещество ксенон, реакция представляет собой диспропорционирование частицы $\text{Xe}(\text{VI})$ (HXeO_4^-). Кислород образуется из термодинамически неустойчивого промежуточного соединения $\text{Xe}(\text{IV})$, возможно, по следующей реакции:

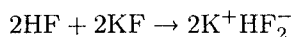
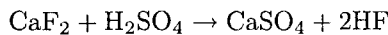


УПРАЖНЕНИЯ

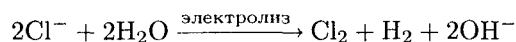
12.1

	Физическое состояние	Электроотрицательность	Жесткость галогенидного иона	Цвет
F_2	Газ	Самая высокая (4,0)	Самый жесткий	Светло-желтый
Cl_2	Газ	Более низкая	Более мягкий	Желто-зеленый
Br_2	Жидкость	Более низкая	Более мягкий	Красно-коричневый
I_2	Твердый	Самая низкая	Самый мягкий	Темно-фиолетовый
He	Газ			Бесцветный
Ne	Газ			Бесцветный
Ar	Газ			Бесцветный
Kr	Газ			Бесцветный
Xe	Газ			Бесцветный

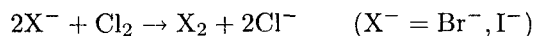
- 12.2** Основной источник фтора — CaF_2 . Его превращают в HF обработкой сильной кислотой, например серной. Электролизом жидкого безводного HF получают H_2 и F_2 (в присутствии KF как электролита):



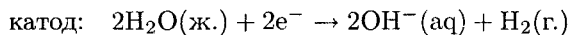
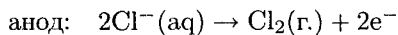
Основной источник остальных галогенов — морская вода (природные рассолы). Хлор получают электролизом водного раствора NaCl :



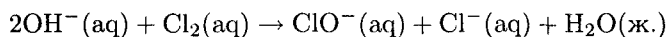
Бром и иод получают обработкой водного раствора галогенида хлором:



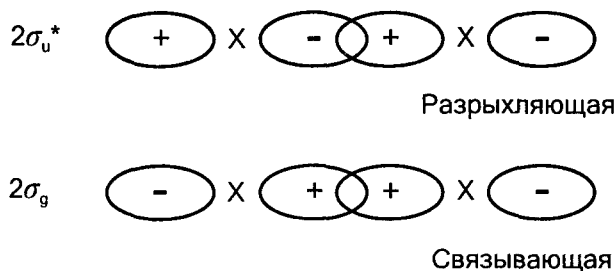
- 12.3** Схема ячейки показана на рис. 12.3. Отметим, что хлор выделяется на аноде, а водород — на катоде в соответствии со следующими полуреакциями:



Для сохранения электронейтральности ионы Na^+ диффундируют сквозь полимерную мембрану. Благодаря химическим свойствам мембраны, анионы (Cl^- и OH^-) не проникают сквозь нее. Если бы OH^- проникал через мембрану, он бы реагировал с хлором в соответствии со следующим уравнением, а эффективность электролиза снижалась:



- 12.4** В соответствии с рис. 12.4, вакантная разрыхляющая орбиталь в молекуле галогена — это $2\sigma_u^*$ -орбиталь, она в основном образована атомными p -орбиталями галогена (напомним, что энергетический интервал $ns - np$ увеличивается к правому краю периодической таблицы, а чем больше интервал, тем меньше $s - p$ -смешивание). Схематическое изображение заполненной связывающей $2\sigma_g$ -орбитали и свободной разрыхляющей $2\sigma_u^*$ -орбитали показано ниже:

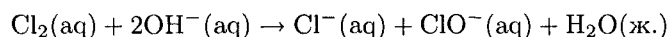


Так как разрыхляющая $2\sigma_u^*$ -орбиталь — это НСМО в молекуле X_2 , она способна принимать электронную пару от основания Льюиса с образованием дативной связи $B \rightarrow X_2$. С учетом формы НСМО фрагмент $B-X-X$ должен быть линейным.

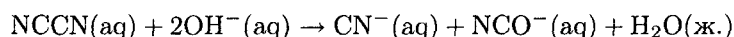
- 12.5** а) Аммиак — одно из многих веществ, образующих очень прочные водородные связи (см. разд. 5.2 и 8.4,б). Сильные межмолекулярные взаимодействия приводят к относительно высокому значению энтальпии испарения и относительно высокой температуре кипения NH_3 ($-33^\circ C$). Напротив, межмолекулярные силы в жидком NF_3 — это относительно слабые диполь-дипольные взаимодействия, приводящие к меньшему значению энтальпии испарения и низкой температуре кипения ($-129^\circ C$).

б) Сильное смещение электронной плотности к атомам фтора в NF_3 понижает энергию неподеленной пары атома азота. Это уменьшение энергии приводит к снижению электронодонорной способности NF_3 , т. е. уменьшению основности.

- 12.6** а) Когда галоген, например хлор, реагирует с водным раствором щелочи, он претерпевает диспропорционирование, образуя хлорид-ион и гипохлорит-ион:

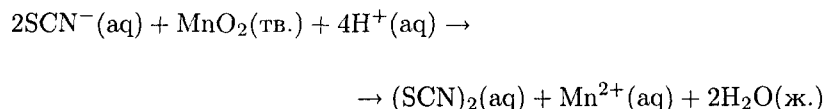


Аналогичным образом реагирует со щелочью дициан (циан):



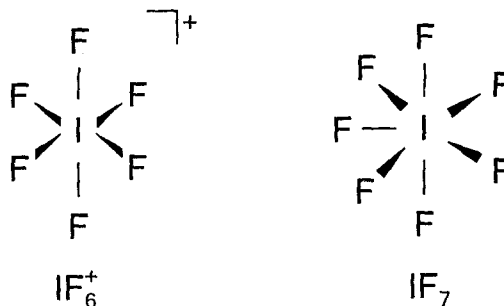
Линейный ион NCO^- называется цианат.

б) Поскольку MnO_2 — окислитель, то происходит реакция окисления тиоцианат-иона до тиоциана $(SCN)_2$ с восстановлением MnO_2 до Mn^{2+} (напомним, что Mn^{3+} неустойчив к диспропорционированию, см. диаграмму Латимера для марганца в приложении 2). Уравнение реакции имеет следующий вид:

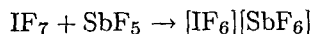


в) Как и галогениды кремния с одинарными связями $Si-X$, триметилсилилцианид содержит одинарную связь $Si-CN$. Его строение показано на схеме 1.

- 12.7 а) Структуры показаны ниже. По сути они представляют собой структуры Льюиса, но три неподеленные электронные пары на каждом атоме фтора опущены. Теория ОЭПВО предсказывает, что частица, имеющая шесть связывающих пар электронов (как IF_6^+), должна быть октаэдрической. Возможные структуры для частиц с семью связывающими парами электронов (как IF_7) не приведены в разд. 3.3, вероятная симметричная структура — пентагональная бипирамида.



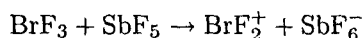
б) Судя по строению IF_7 , показанному выше, возможно отщепить ион F^- от IF_7 с образованием IF_6^+ . Для этого нужно использовать сильную кислоту Льюиса SbF_5 , в результате образуется соль $[\text{IF}_6][\text{SbF}_6]$:



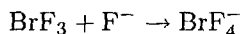
- 12.8 Кисотно-основные свойства этого неорганического растворителя являются следствием процесса автоионизации:



Кислотная частица — катион BrF_2^+ , основная частица — анион BrF_4^- . Добавление сильной кислоты Льюиса SbF_5 увеличивает концентрацию BrF_2^+ , таким образом увеличивая кислотность BrF_3 за счет следующей реакции:



Добавление CsF , который содержит сильное основание Льюиса F^- , увеличивает концентрацию BrF_4^- , таким образом увеличивая основность BrF_3 за счет следующей реакции:



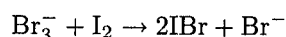
Добавление SF_6 не влияет на кислотно-основные свойства BrF_3 , так как SF_6 не является ни кислотой, ни основанием Льюиса.

- 12.9 а) Все межгалогенные соединения, включая BrF_3 , очень сильные окислители. Атом сурьмы в SbF_5 уже находится в высшей степени окисления, а фторидные лиганды не могут быть химически окислены (фтор — наиболее электроотрицательный элемент). Так как SbF_5 не может быть окислен, он не образует взрывчатых смесей с BrF_3 .
- б) Метанол является органическим соединением, которое легко окисляется сильными окислителями. Следовательно, можно полагать, что он образует взрывчатые смеси с BrF_3 .

в) Как указывалось в пункте а), атомы фтора нельзя окислить простыми химическими окислителями, подобными межгалогенным соединениям. По этой причине фтор не образует взрывчатые смеси с BrF_3 .

г) В этом соединении сера имеет степень окисления +1. Напомним, что SF_4 и SF_6 — устойчивые соединения. Следовательно, можно полагать, что S_2Cl_2 окисляется до фторидов, в которых сера имеет более высокую степень окисления. Смесь $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{BrF}_3$ представляет опасность из-за взрывчатости.

- 12.10 Поскольку Br_3^- имеет среднюю по величине константу образования, его можно рассматривать как эквимольную смесь Br_2 и Br^- . Соединение IBr достаточно устойчиво, поэтому вероятна следующая реакция:



IBr может взаимодействовать с Br^- , образуя IBr_2^- .

- 12.11 Это пример одной из важных закономерностей в неорганической химии: большие катионы стабилизируют большие неустойчивые анионы. Это правило объясняется просто электростатическим взаимодействием (см. разд. 2.12). Анализ данного конкретного случая можно провести следующим образом. Изменение энтальпии для реакции

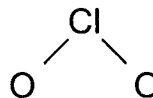
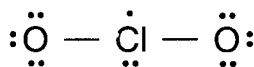


отрицательно, потому что это реакция, обратная образованию неустойчивого NaI_3 . Изменение энтальпии состоит из четырех слагаемых:

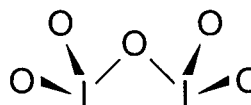
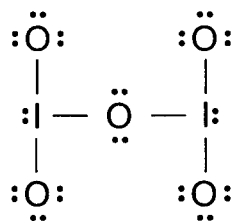
$$\begin{aligned} \Delta H = & \quad \text{энтальпия решетки } \text{NaI}_3 \\ & + \quad \text{энтальпия связи } \text{I}-\text{I}_2^- \\ & - \quad \text{энтальпия решетки } \text{I}_2 \\ & - \quad \text{энтальпия решетки } \text{NaI} \end{aligned}$$

Четвертый член больше, чем первый, потому что I^- меньше, чем I_3^- . Эта разница обеспечивает движущую силу реакции разложения NaI_3 . Если заменить Na^+ на Cs^+ , то два средних члена останутся неизменными. Четвертый член все еще больше, чем первый, но разница станет *существенно меньше*. В результате для цезия ΔH системы становится положительным. В пределе, когда размер катиона стремится к бесконечности, разница между первым и четвертым членами становится пренебрежимо мала.

- 12.12 а) Структура Льюиса и строение ClO_2 показаны ниже. Угловое строение возникает в результате отталкивания между связывающими и несвязывающими электронами. В молекуле три несвязывающих электрона, а угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ составляет 118° . В ионе ClO_2^- четыре несвязывающих электрона, отталкивание сильнее и валентный угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ составляет только 111° .



б) Структура Льюиса и строение I_2O_5 показаны ниже. Центральный атом кислорода имеет две связывающие пары электронов и две неподеленные пары (как в молекуле H_2O), поэтому не удивительно, что валентный угол $\text{I}-\text{O}-\text{I}$ меньше 180° (он равен 139°). Каждый атом иода находится в вершине тригональной пирамиды, так как он имеет три связывающие пары и одну неподеленную пару. Если оказалось трудным это упражнение, следует повторить теорию ОЭПВО (разд. 3.3).

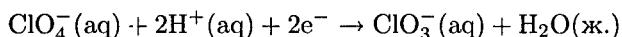


- 12.13** а) Формулы этих соединений HBrO_4 и H_5IO_6 . Разница обусловлена способностью иода увеличивать свое координационное окружение, что напрямую связано с его большими размерами. Из разд. 5.4 известно, что относительную силу оксокислоты можно оценить по соотношению q/p (p — число оксогрупп, а q — число OH -групп, соединенных с центральным атомом). Высокое значение q/p соответствует сильной кислоте, а низкое значение — слабой кислоте. Для HBrO_4 $q/p = 3/1$, т.е. это сильная кислота. Для H_5IO_6 $q/p = 1/5$, т.е. это слабая кислота.

б) Иодная кислота термодинамически более устойчива по отношению к восстановлению, чем бромная кислота. Бром, как и его соседи по четвертому периоду мышьяк и селен, в высшей степени окисления является более сильным окислителем, чем его соседи по группе, расположенные выше и ниже в периодической таблице.

- 12.14** а) Закономерность состоит в том, что E уменьшается при повышении pH .

б) Уравнение реакции восстановления для ClO_4^- имеет следующий вид:



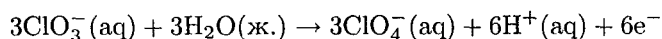
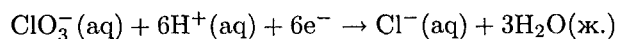
Значение E° для этой реакции составляет 1,201 В (см. приложение 2). Зависимость потенциала от $[\text{H}^+]$ определяется уравнением Нернста:

$$E = E^\circ - (0,059 \text{ В}/2) \cdot (\lg ([\text{ClO}_3^-]/[\text{ClO}_4^-][\text{H}^+]^2))$$

При $\text{pH } 7$ $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ М}$. Если считать, что и перхлорат-, и хлорат-ионы имеют единичную активность, то восстановительный потенциал при $\text{pH } 7$ равен

$$E = 1,201 \text{ В} - (0,0295 \text{ В}) \cdot \lg 10^{14} = 1,201 \text{ В} - 0,413 \text{ В} = 0,788 \text{ В}$$

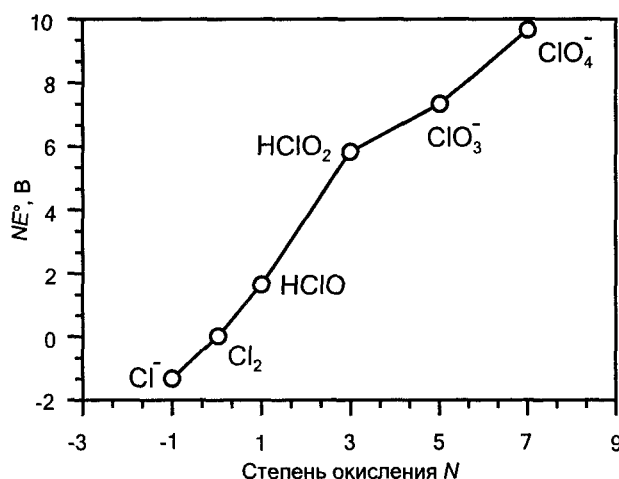
- 12.15 В качестве примера можно взять ClO_3^- . Его диспропорционирование можно представить как сочетание окислительного и восстановительного процессов:



Изменение pH оказывает противоположное, но равное по величине влияние на потенциалы восстановительной и окислительной реакций. Другими словами, реакция в целом протекает без участия протонов, поэтому ее потенциал не может зависеть от pH. Следовательно, диспропорционирование некоторых оксоанионов при низких значениях pH не может быть термодинамически обусловлено, здесь играют роль кинетические факторы: протонирование оксогруппы приводит к расщеплению связи кислород-галоген (см. разд. 12.6). Движущая сила реакции диспропорционирования одинакова при высоких и низких значениях pH, но в последнем случае процесс значительно быстрее.

- 12.16 Иодная кислота намного лучший окислитель. Она существует в водных растворах в двух формах: H_5IO_6 (преобладающая форма) и HIO_4 . Хотя концентрация HIO_4 очень мала, эта четырехкоординационная частица может образовывать комплексы с потенциальными восстановителями, обеспечивая выгодный и быстрый механизм окислительно-восстановительной реакции (см. разд. 12.6).

- 12.17 Диаграмма Фроста для хлора в кислых водных растворах показана ниже.



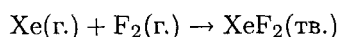
Очень полезно построить эту диаграмму самостоятельно по данным о потенциалах из приложения 2. Если соединить точки для Cl^- и ClO_4^- прямой линией, видно, что частицы с промежуточными степенями окисления хлора (HClO , HClO_2 и ClO_3^-) лежат выше этой линии. Следовательно, они неустойчивы по отношению к диспропорционированию. Как обсуждается в разд. 12.6, окислительно-восстановительные

реакции оксоанионов галогенов протекают быстрее при *уменьшении* степени окисления галогена. Следовательно, скорость диспропорционирования, вероятно, уменьшается в ряду $\text{HClO} > \text{HClO}_2 > \text{ClO}_3^-$. Отметим, что ClO_4^- не может подвергаться диспропорционированию, потому что частица соответствует высшей степени окисления хлора.

- 12.18** а) Для ответа на это вопрос нужно определить, присутствует ли перхлорат-ион, который является очень сильным окислителем, вместе с частицами, которые можно окислить. Если да, то соединение *действительно представляет* опасность как взрывчатое вещество. Перхлорат аммония — опасное соединение, так как атом N в NH_4^+ находится в низшей степени окисления и может подвергаться окислению. На опасность NH_4ClO_4 как потенциального взрывчатого вещества указано в разд. 12.6.
- б) Поскольку Mg(II) не может быть окислен, то перхлорат магния — устойчивое соединение и не представляет опасности.
- в) В данном случае применим тот же ответ, что и для перхлората магния. Натрий имеет только одну обычную степень окисления. Даже такие сильные окислители, как F_2 , FOOF и ClF_3 , не могут окислить Na(I) до Na(II).
- г) Хотя лиганд H_2O не может быть окислен, но ион металла способен к окислению. Это соединение представляет опасность как потенциально взрывчатое, потому что Fe(II) может окисляться до Fe(III) таким сильным окислителем, как перхлорат-ион.
- 12.19** Весь природный He (и H_2), который изначально присутствовал в земной атмосфере, был утерян. Поле земной гравитации не столь сильное, чтобы удерживать эти легкие газы, и они диффундировали в мировое пространство. Малое количество гелия, которое присутствует в земной атмосфере в настоящее время, — это результат радиоактивного распада.
- 12.20** а) Благородный газ с самой низкой температурой кипения — наилучший хладагент для низкотемпературных холодильников. Гелий с температурой кипения 4,2 К служит рабочим телом для наиболее низкотемпературных холодильников; так, им охлаждают сверхпроводящие магниты в современных спектрометрах ЯМР. Температуры кипения благородных газов зависят от их атомных размеров или, точнее, от числа электронов. Большие по размеру атомы Kr и Xe более поляризуемы, чем He или Ne, поэтому Kr и Xe испытывают большее вандерваальсовое притяжение и имеют более высокие температуры кипения.
- б) Наиболее подходящим безопасным газом является Xe, который имеет минимальный потенциал ионизации (см. табл. 12.1). Атом радона по размерам больше, чем атом ксенона, и имеет еще меньший потенциал ионизации, но радон радиоактивен.
- в) При ответе на этот вопрос большую роль может играть географическое положение. Так как аргон наиболее распространен в атмосфере среди благородных газов, то он обычно дешевле, чем гелий, которого

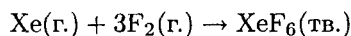
очень мало в земной атмосфере. Однако значительное количество гелия получают в качестве побочного продукта при добыче природного газа. В тех местах, где добывают большое количество природного газа, например в Соединенных Штатах, гелий может быть дешевле аргона.

- 12.21 а)** Это соединение можно получить двумя разными путями. Первый: смесь ксенона и фтора, которая содержит избыток ксенона, нагревают до 400°C. Избыток ксенона предотвращает образование XeF_4 и XeF_6 . Второй путь — фотолиз смеси ксенона и фтора в стеклянном реакционном сосуде. Для любого из этих способов уравнение реакции имеет следующий вид:

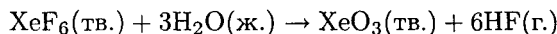


При 400°C получаемый продукт является газом, но при комнатной температуре это твердое вещество.

- б)** Для синтеза этого соединения также используется высокая температура, но, в отличие от синтеза XeF_2 , нужен *большой избыток* F_2 :

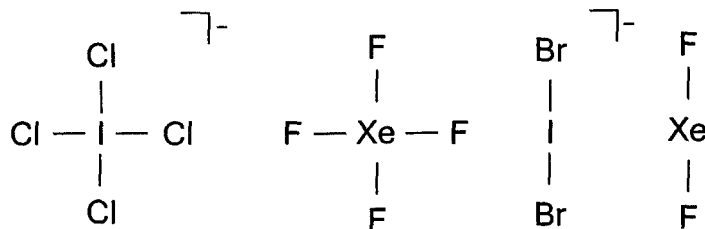


- в)** Для этого соединения $\Delta_f G > 0$, поэтому его нельзя получить прямым взаимодействием простых веществ. Однако XeF_6 можно аккуратно гидролизовать с образованием XeO_3 :

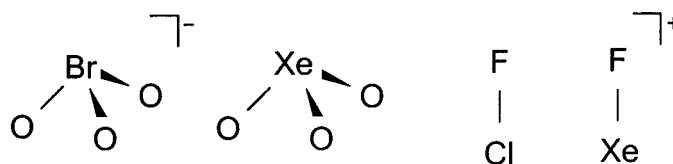


Если использовать большой избыток воды, то получится водный раствор XeO_3 .

- 12.22 а)** Структура Льюиса для этого аниона имеет четыре связывающие пары и две неподеленные пары электронов вокруг центрального атома иода. Следовательно, анион имеет квадратную геометрию. Изоструктурен ему XeF_4 (см. рисунок).
- б)** Структура Льюиса для этого аниона имеет две связывающие пары и три неподеленные пары электронов вокруг центрального атома иода. Следовательно, этот анион имеет линейную геометрию. Изоструктурное соединение благородного газа — XeF_2 (см. рисунок).

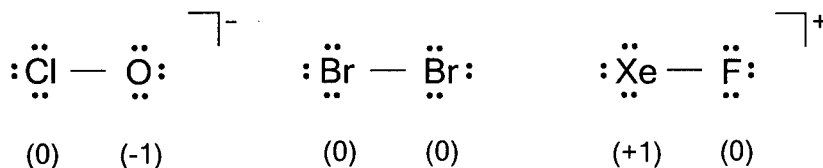


- в)** Структура Льюиса для этого аниона имеет три связывающие пары и одну неподеленную пару электронов вокруг центрального атома брома. Следовательно, анион имеет геометрию тригональной пирамиды. Изоструктурное с ним соединение инертного газа — XeO_3 (см. рисунок).



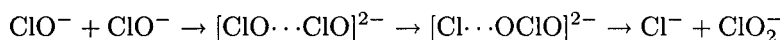
г) Эта двухатомная молекула не имеет аналогов среди молекул соединений инертных газов (так как все соединения благородных газов состоят из трех или большего числа атомов). Однако она изоструктурна с катионом XeF^+ (см. рисунок).

12.23 а) Структуры Льюиса и формальные заряды (в круглых скобках) показаны ниже:



б) Да, число орбиталей, их форма и электронная заселенность для этих частиц одинаковы, таким образом, они изолобальны.

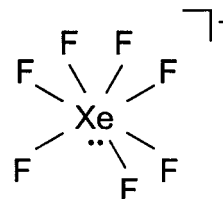
в) Как было показано выше, ClO^- изоэлектронен с двухатомными молекулами галогенов (например, Br_2), а также межгалогенных соединений (ClF , IF , ICl , IBr и т. д.). Эти нейтральные молекулы являются кислотами Льюиса (см. разд. 12.4 и 5.10). Следовательно, логично предположить, что атом хлора в ClO^- может выступать как акцептор. В таком случае процесс диспропорционирования ClO^- может осуществляться за счет атаки атома кислорода ClO^- (нуклеофил) на атом хлора другого аниона ClO^- (электрофил):



Подобным образом XeF^+ может действовать как акцептор по отношению к основаниям Льюиса. Например, он реагирует с F^- с образованием XeF_2 .

г) Катион XeF^+ — сильнейший электрофил, за ним следует Br_2 , затем ClO^- . Гипохлорит-ион фактически действует как основание Брэнстеда и может действовать как основание Льюиса, кроме того, обладает способностью выступать как акцептор электронов (т. е. как кислота Льюиса).

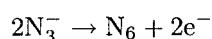
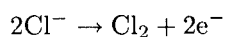
12.24 а) Структура Льюиса показана справа.



б) Структура XeF_5^- с семью парами электронов основана на пентагонально-бипирамидальном расположении электронных пар с двумя стереохимически активными неподеленными парами (см. структуру 19). С другой стороны, ион XeF_8^{2-} имеет девять пар электронов, но только восемь стереохимически активны (см. структуру 20). Возможно, что структура XeF_7^- с восьмью парами — это пентагональная бипирамида с одной стереохимически неактивной неподеленной электронной парой.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

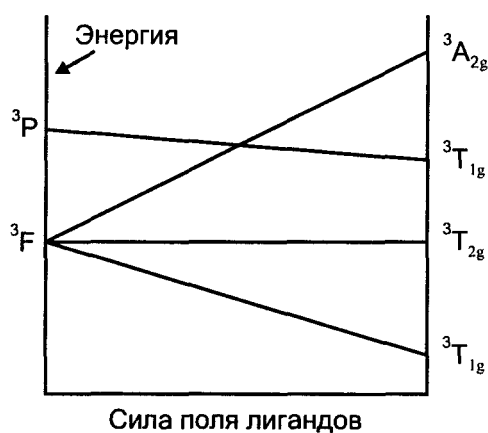
- 1 Изобразите структуры Льюиса, строение, определите точечные группы для следующих молекул и ионов: IF_4^- , IF_4^+ , XeF_5^- , XeF_5^+ и XeO_3 .
- 2 Напишите реакции автоионизации для BrF_3 , ICl и BrF_5 и нарисуйте строение ионов, образующихся в реакциях.
- 3 На первый взгляд, аналогия галоген – псевдогалоген может подсказать, что обе следующие окислительные реакции возможны:



Однако вторая реакция дает совсем другой продукт вместо линейной молекулы N_6 . Что это за продукт и почему линейная молекула N_6 неустойчива?

- 4 Пербромат — более сильный окислитель, чем перхлорат или периодат. Объясните эту кажущуюся аномалию. Подсказка: подтвердите свое объяснение подобными “аномалиями” для других элементов 4 периода p -блока, находящихся рядом с бромом.
- 5 Определите степени окисления элементов в трифторсульфат-ионе $\text{SO}_3(\text{OF})^-$. Предскажите химические свойства этого иона.
- 6 Предскажите относительную летучесть H_2SO_4 , HSO_3F и SO_2F_2 . Ответ обоснуйте.
- 7 Нарисуйте циклы Борна-Габера для образования CF_4 , CCl_4 и Cl_4 из простых веществ. Установите две причины, по которым фтор намного более реакционноспособен, чем другие галогены.
- 8 Предскажите продукты реакций XeF_2 с а) CO , б) SO_2 , в) ClO_2 .
- 9 Все известные соединения ксенона содержат этот элемент в положительных степенях окисления. Предложите объяснение, почему не существуют соли типа Na^+Xe^- . Подсказка: существует множество оксидов металлов, хотя образование оксид-иона O^{2-} сильно эндотермично ($\Delta_f H > 0$).
- 10 Объясните, почему соединения ксенона термодинамически более устойчивы, чем соединения криптона, хотя атом Kr меньше по размерам и должен бы образовывать более прочные связи с другими элементами.

13 ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Корреляционная диаграмма для свободного иона (слева) и термов в сильном октаэдрическом поле (справа) для d^2 -иона металла. Показаны только триплетные термы. Существует три разрешенных по спину перехода между основным состоянием ${}^3T_{1g}$ и более высокими по энергии триплетными состояниями ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ и ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$.

ВОПРОСЫ

- В13.1** Атом с конфигурацией p^1d^1 имеет $L = 1 + 2 = 3$ (электрон на p -орбитали имеет $l = 1$, а для электрона на d -орбитали $l = 2$). Это значение L соответствует терму F. Поскольку спины электронов могут быть спарены ($S = 0$, мультиплетность $2S + 1 = 1$) или параллельны ($S = 1$, мультиплетность $2S + 1 = 3$), возможны оба терма 1F и 3F .
- В13.2** а) Два электрона на p -подуровне могут занимать разные p -орбитали и иметь параллельные спины ($S = 1$), поэтому максимальная мультиплетность составляет $2S + 1 = 3$. Максимальное значение M_L равно $1 + 0 = 1$, что отвечает терму P (в соответствии с принципом Паули, m_l не может быть $+1$ для обоих электронов, если их спины параллельны). Таким образом, основным термом является 3P (триплетный терм P).

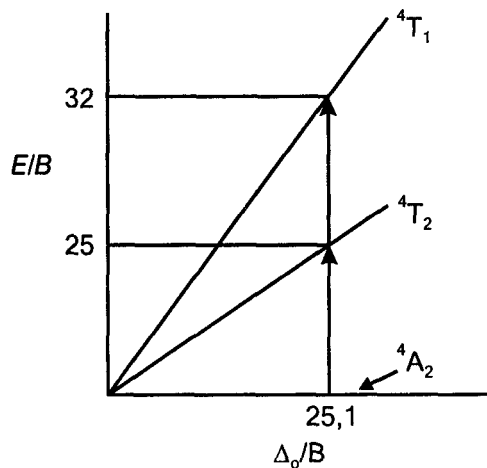


б) Наибольшее значение M_S для девяти электронов на d -подуровне составляет $\frac{1}{2}$ (восемь электронов спарены на четырех орбиталях из пяти, в то время как девятый электрон имеет $m_S = \pm\frac{1}{2}$). Следовательно, $S = \frac{1}{2}$ и мультиплетность $2S+1 = 2$. Отметим, что такое же наибольшее значение M_S для одного электрона на d -подуровне. Подобным образом максимальное значение M_L составляет 2, что следует из девяти значений m_l : +2, +2, +1, +1, 0, 0, -1, -1, -2. Отметим, что $M_L = 2$ также соответствует одному электрону на d -подуровне. Таким образом, основным термом для d^9 - или d^1 -конфигурации является 2D (дублетный терм D).



В13.3 В соответствии с табл. 13.3, терм F, возникающий из d^n -конфигурации, коррелирует с термами $T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$ в комплексе с симметрией O_h . Мультиплетность остается неизменной при корреляции, поэтому термы для O_h -симметрии — ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ и ${}^3A_{2g}$. Аналогично, терм D, возникающий из d^n -конфигурации, коррелирует с термами $T_{2g} + E_g$ в комплексе с O_h -симметрией. O_h -Термы сохраняют синглетный характер терма 1D свободного иона, т. е. ${}^1T_{2g}$ и 1E_g .

В13.4 Двумя искомыми переходами являются ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ и ${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$ (первый имеет более низкую энергию и, соответственно, меньшее волновое число). Поскольку $\Delta_o = 17\,600\text{ см}^{-1}$ и $B = 700\text{ см}^{-1}$, можно найти точку $17\,600/700 = 25,1$ на оси x рис. 13.7. Отношения E/B для двух полос равны значениям y для точек на линиях 4T_2 и 4T_1 (25 и 32 соответственно), как показано ниже. Следовательно, две низших по энергии разрешенных по спину полосы в спектре $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ находятся при $(700\text{ см}^{-1}) \cdot (25) = 17\,500\text{ см}^{-1}$ и $(700\text{ см}^{-1}) \cdot (32) = 22\,400\text{ см}^{-1}$.



Упрощенная версия диаграммы Танабе–Сугано для d^3 -конфигурации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В13.5 Этот шестикординатный d^3 -комплекс, несомненно, имеет O_h -симметрию, поэтому основные особенности его спектра напоминают спектр $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, показанный на рис. 13.1. Полоса очень низкой интенсивности при $16\,000\text{ см}^{-1}$ должна принадлежать запрещенному по спину переходу, вероятно, ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$. Разрешенные по спину, но запрещенные по правилу Лапорта полосы обычно имеют $\epsilon \approx 100\text{ М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, так что наиболее вероятно, что полосы при $17\,700\text{ см}^{-1}$ и $23\,800\text{ см}^{-1}$ принадлежат переходам этого типа (переходы ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ соответственно). Полоса при $32\,400\text{ см}^{-1}$, вероятно, обусловлена переходом с переносом заряда, потому что ее интенсивность слишком велика для полос $(d-d)$ -переходов поля лигандов. Поскольку была сделана подсказка, что лиганды NCS^- имеют низкие по энергии π^* -орбитали, можно прийти к выводу, что эта полоса относится к переходу с переносом заряда металл — лиганд (ПЗМЛ). Отметим, что два разрешенных по спину перехода поля лигандов для $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ находятся ниже по энергии, чем аналогичные переходы для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, отсюда следует, что для Cr^{3+} Δ_o лиганда NCS^- меньше, чем лиганда NH_3 . Отметим также отсутствие интенсивных полос ПЗМЛ в области $30\,000\text{--}40\,000\text{ см}^{-1}$ для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, так как у NH_3 нет низких по энергии свободных орбиталей.

В13.6 Доказательством является большее число полос в КД спектрах $[\text{Co}(\text{edta})]^-$, чем в спектрах $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$. В КД спектре $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, показанном на рис. 13.14,б, присутствуют три полосы: $21\,000\text{ см}^{-1}$, $24\,000\text{ см}^{-1}$ и $26\,000\text{ см}^{-1}$. Спектр $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ (рис. 13.16) содержит пять полос: $17\,000\text{ см}^{-1}$, $19\,000\text{ см}^{-1}$, $24\,000\text{ см}^{-1}$, $26\,000\text{ см}^{-1}$ и $28\,000\text{ см}^{-1}$. Большее число полос в спектре $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ — это результат снятия вырождения, что свидетельствует о более низкой симметрии этого комплекса по сравнению с $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

УПРАЖНЕНИЯ

13.1 а) Следует вспомнить, что термы, обозначаемые прописными буквами, определяются величиной L , так же как орбитали, обозначаемые строчными буквами курсивом, определяются величиной l :

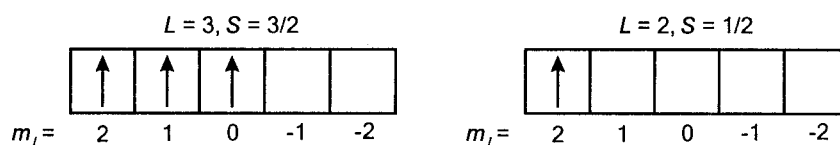
l	0	1	2	3	4	5	6
Орбиталь	s	p	d	f	g	h	i
L	0	1	2	3	4	5	6
Терм	S	P	D	F	G	H	I

Мультиплетность терма, которая всегда обозначается левым верхним индексом, может быть определена по формуле мультиплетность = $2S + 1$:

S	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$
Мультиплетность $2S + 1$	1	2	3	4	5	6

Термы и мультиплетность, перечисленные выше, не являются полным набором, охватывающим все атомы и ионы, но они охватывают все возможные d^n -конфигурации. Для случая $L = 0$, $S = \frac{5}{2}$ символ терма 6S . В дополнение к ответу на этот вопрос можно попытаться определить, какой d^n -конфигурации соответствует данный терм. В этом случае только конфигурация d^5 может иметь терм 6S (например, ионы Mn^{2+} или Fe^{3+} в газовой фазе).

б) Согласно приведенным выше соотношениям, эти квантовые числа отвечают терму 4F . Диаграмма, приведенная ниже, дает другой способ изображения микросостояний, она показывает, как ситуация $L = 3$, $S = 3/2$ может возникнуть для d^3 -конфигурации (например, иона Cr^{3+} в газовой фазе). Это же микросостояние возможно для d^5 - и d^7 -конфигураций.



в) Этот набор квантовых чисел соответствует терму 2D . Диаграмма микросостояний, приведенная выше, показывает, как ситуация $L = 2$, $S = \frac{1}{2}$ возникает для d^1 -конфигурации (например, ион Ti^{3+} в газовой фазе). Она может также возникнуть для конфигураций d^1 , d^5 и d^9 .

г) Этот набор квантовых чисел соответствует терму 3P . Он возможен для конфигураций d^2 , d^4 , d^6 и d^8 .

- 13.2** а) По определению, терм основного состояния имеет самую низкую энергию среди всех термов. Напомним два правила Хунда, которые обсуждаются в разд. 13.2. 1) Терм с наибольшей мультиплетностью расположен ниже всех по энергии. 2) Для данной мультиплетности чем больше величина L для терма, тем он ниже по энергии. Следовательно, в этом случае терм основного состояния триплет, а не синглет (правило 1). Из двух триплетных термов 3F по энергии ниже, чем 3P : $L = 3$ для 3F , $L = 1$ для 3P (правило 2). Следовательно, терм основного состояния 3F .

б) Терм основного состояния 5D , потому что он имеет наибольшую мультиплетность среди перечисленных термов.

в) Терм основного состояния 6S , потому что он имеет наибольшую мультиплетность среди перечисленных термов.

- 13.3** а) Это упражнение можно выполнить тем же способом, который описан в разд. 13.2 для d^2 -конфигурации (см. табл. 13.1). Сначала нужно выписать все возможные микросостояния для s^1 -конфигурации, затем записать значения M_L и M_S для каждого микросостояния и определить значения L и S , отвечающие каждому микросостоянию. В этом случае процедура не слишком длинная, так как возможны только два микросостояния (0^+ и 0^-). Возможные значения M_L и M_S 0 и $\frac{1}{2}$ соответственно. Если M_L может иметь только значение 0, то L долж-

но быть 0, что дает терм S (вспомните, что L может иметь значения $M_L, (M_L - 1), \dots, 0, \dots, -M_L$). Аналогично, если M_S может иметь значения только $\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$, то S должен быть равен $\frac{1}{2}$, что дает мультиплетность $2S + 1 = 2$. Следовательно, для $4s^1$ -конфигурации возможен единственный терм 2S .

б) Этот случай более сложный, так как возможны 15 микросостояний:

	$M_S = -1$	$M_S = 0$	$M_S = 1$
$M_L = 2$		$(1^+, 1^-)$	
$M_L = 1$	$(1^-, 0^-)$	$(1^+, 0^-), (1^-, 0^+)$	$(1^+, 0^+)$
$M_L = 0$	$(1^-, -1^-)$	$(1^+, -1^-), (0^+, 0^-), (-1^+, 1^-)$	$(1^+, -1^+)$
$M_L = -1$	$(-1^-, 0^-)$	$(-1^+, 0^-), (-1^-, 0^+)$	$(-1^+, 0^+)$
$M_L = -2$		$(-1^+, -1^-)$	

Терм, который содержит микросостояние с $M_L = 2$, должен быть термом D ($L = 2$). Этот терм может быть только синглетом, потому что, если оба электрона имеют $m_l = 1$, они должны быть спарены. Следовательно, одним из термов для $3p^2$ -конфигурации будет 1D , который содержит 5 микросостояний, в том числе $(1^+, 1^-)$, $(-1^+, -1^-)$ и по одному микросостоянию в каждом из остальных трех рядов, относящихся к $M_S = 0$. Таким образом, остается объяснить десять микросостояний. Максимальное значение M_L остальных микросостояний равно 1, так что следующий терм P ($L = 1$). Поскольку M_S может иметь значения $-1, 0$ или 1 , это терм 3P , который содержит девять из десяти остальных микросостояний. Последнее микросостояние одно из трех, для которых $M_L = 0$ и $M_S = 0$, это единственное микросостояние принадлежит терму 1S ($L = 0, S = 0$). Из трех термов $^1D, ^3P$ и 1S , возможных для $3p^2$ -конфигурации, основной терм 3P , потому что он имеет наибольшую мультиплетность (см. 1-е правило Хунда).

- 13.4 Нейтральный атом хлора имеет конфигурацию $[\text{Ne}]3s^23p^5$. Ион Ag^{2+} имеет электронную конфигурацию $[\text{Kr}]4d^9$. Как и при ответе на вопрос В13.2, конфигурации p^5 и d^9 можно рассматривать как конфигурации p^1 и d^1 , поскольку наличие одной "дырки" на подуровне во многом аналогично присутствию на этом подуровне одного электрона. Следовательно, для конфигураций p^1 или p^5 значения L и S равны 1 и $\frac{1}{2}$ соответственно, что приводит к терму основного состояния 2P . Для d^1 - или d^9 -конфигурации значения L и S составляют 2 и $\frac{1}{2}$ соответственно, что приводит к основному терму 2D .

13.5

Частица	Конфигурация	L	S	Основной терм
B^+	$[\text{He}]2s^2$	0	0	1S
Na	$[\text{Ne}]3s^1$	0	$\frac{1}{2}$	2S
Ti^{2+}	$[\text{Ar}]3d^2$	3	1	3F
Ag^+	$[\text{Kr}]3d^{10}$	0	0	1S

- 13.6 Диаграмма, приведенная ниже, показывает относительные энергии термов 3F , 1D и 3P . Из нее видно, что разность энергий между термами 3F и 1D ($10\,642\text{ см}^{-1}$) равна $5B + 2C$, в то время как разность энергий между термами 3F и 3P ($12\,920\text{ см}^{-1}$) составляет $15B$. Из двух уравнений

$$5B + 2C = 10\,642\text{ см}^{-1} \quad \text{и} \quad 15B = 12\,920\text{ см}^{-1}$$

можно определить, что $B = (12\,920\text{ см}^{-1})/15 = 861,33\text{ см}^{-1}$, а $C = 3167,7\text{ см}^{-1}$.

3P		$A + 7B$	$7B$	$15B$
1D		$A - 3B + 2C$	$-3B + 2C$	$5B + 2C$
3F		$A - 8B$	$-8B$	0
Относительные энергии				

- 13.7 а) Существует несколько способов определения значения n для данного металла d -блока. Одна из прямых быстрых процедур заключается в следующем. Нужно определить порядковый номер рассматриваемого элемента от левого края периодической таблицы. Это будет число d -электронов для атома металла, входящего в состав комплекса (отметим, что изолированный атом металла может иметь $s^m d^n$ -конфигурацию, но тот же нейтральный атом в комплексе имеет d^{m+n} -конфигурацию). Затем, вычитая положительный заряд металлического иона из этого числа, можно получить значение n . Например, Rh является девятым элементом в пятом периоде, поэтому Rh^0 в комплексе имеет d^9 -конфигурацию, Rh^+ имеет d^8 -конфигурацию и т. д. Ион Rh^{3+} в октаэдрическом комплексе $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ имеет d^6 -конфигурацию ($9 - 3 = 6$). В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для d^6 (см. приложение 5), основной терм для низкоспинового t_{2g}^6 -иона металла $^1A_{1g}$.
- б) Титан — четвертый элемент четвертого периода, поэтому Ti^0 в комплексе имеет d^4 -конфигурацию, а ион Ti^{3+} в октаэдрическом комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет d^1 -конфигурацию ($4 - 3 = 1$). Корреляционная диаграмма для d^1 -ионов металлов показана на рис. 13.3 (приложение 5 не включает диаграмму Танабе–Сугано для d^1). В соответствии с этой диаграммой, основной терм для t_{2g}^1 -иона металла $^2T_{2g}$.
- в) Железо — восьмой элемент в четвертом периоде, поэтому Fe^0 в комплексе (таком как $Fe(CO)_5$) имеет d^8 -конфигурацию, а ион Fe^{3+} в октаэдрическом комплексе $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ имеет d^5 -конфигурацию ($8 - 3 = 5$).

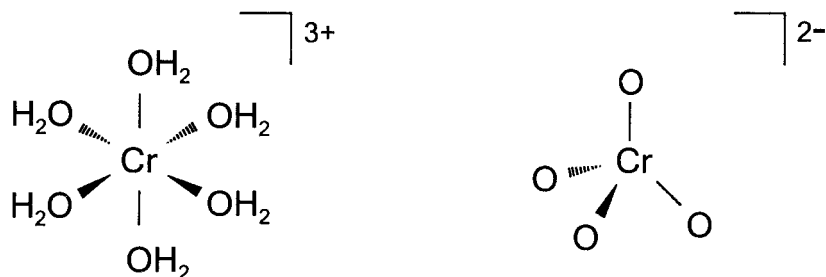
В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для d^5 , основной терм для высокоспинового $t_{2g}^3 e_g^2$ -иона металла ${}^6A_{1g}$.

- 13.8 а)** В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для конфигурации d^8 (приложение 5), полосы поглощения при $8\,500\text{ см}^{-1}$, $13\,800\text{ см}^{-1}$ и $25\,300\text{ см}^{-1}$ соответствуют следующим разрешенным по спину переходам: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ и ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$. Соотношения $13\,800/8\,500 = 1,6$ и $25\,300/8\,500 = 3,0$ можно использовать для оценки $\Delta_o/B \approx 11$. Используя это значение Δ_o/B и тот факт, что $E/B = \Delta_o/B$ для низшего по энергии перехода, можно найти $\Delta_o = 8\,500\text{ см}^{-1}$ и $B \approx 770\text{ см}^{-1}$. Отметим, что B для иона Ni^{2+} в газовой фазе составляет 1080 см^{-1} (см. табл. 13.2). Тот факт, что B для комплекса составляет только $\sim 70\%$ от значения для свободного иона, является примером проявления нефелоауксетического эффекта (разд. 13.3).
- б)** Полосы поглощения этого комплекса находятся при $10\,750\text{ см}^{-1}$, $17\,500\text{ см}^{-1}$ и $28\,200\text{ см}^{-1}$. Отношения в этом случае составляют $17\,500/10\,750 = 1,6$ и $28\,200/10\,750 = 2,6$ и дают $\Delta_o/B \approx 15$. Тогда $\Delta_o = 10\,750\text{ см}^{-1}$ и $B \approx 720\text{ см}^{-1}$. Вполне разумно, что B для $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ меньше, чем B для $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, потому что NH_3 расположен в нефелоауксетическом ряду выше, чем H_2O .
- 13.9** Октаэдрические d^6 -комплексы $Fe(II)$ могут быть или высокоспиновыми ($t_{2g}^4 e_g^2$, $S = 2$), или низкоспиновыми (t_{2g}^6 , $S = 0$). Если комплекс имеет большую парамагнитную восприимчивость, то он должен быть высокоспиновым, так как низкоспиновый комплекс диамагнитный. В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для d^6 (приложение 5), основной терм для высокоспинового состояния (т. е. слева от излома кривой) ${}^5T_{2g}$. Единственный другой квинтетный терм 5E_g , поэтому возможен только один разрешенный по спину переход ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$.
- 13.10** Если этот d^6 -комплекс высокоспиновый, то возможен только один разрешенный по спину переход ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$ (см. снова диаграмму Танабе–Сугано для d^6). С другой стороны, если он низкоспиновый, то возможны несколько разрешенных по спину переходов, включая ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ и т. д. Присутствие *двух* полос умеренной интенсивности в видимой и ближней УФ области спектра $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ подтверждает, что комплекс низкоспиновый. Эти две полосы соответствуют первым двум из перечисленных выше переходов. Очень слабая полоса в красной области относится к запрещенному по спину переходу ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$.
- 13.11** В октаэдрическом гексафторидном комплексе d^5 -ион Fe^{3+} должен быть высокоспиновым. В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано для d^5 (приложение 5), высокоспиновый комплекс не имеет более высоких по энергии термов с той же мультиплетностью, что и терм основного состояния ${}^6A_{1g}$. Следовательно, для этого комплекса нет разрешенных по спину электронных переходов, поэтому комплекс бесцветный (возможны только запрещенные по спину переходы с очень малой интенсивностью). Если бы комплекс $Fe(III)$ был низкоспиновым, то были бы

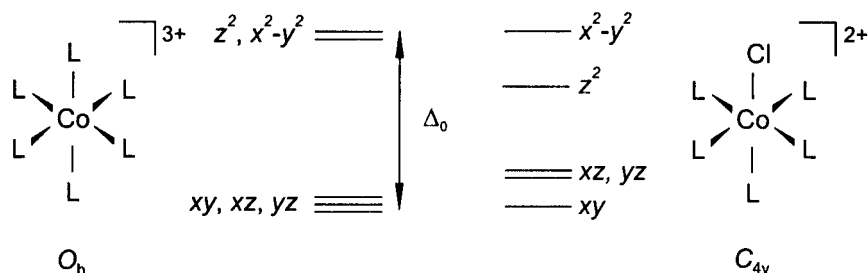
возможны разрешенные по спину переходы ${}^2T_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g}$, ${}^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$ и т. д., приводящие к появлению окраски. Ион Co^{3+} в $[CoF_6]^{3-}$ также является высокоспиновым d^6 , но в этом случае возможен единственный разрешенный по спину переход ${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$, придающий комплексу окраску и приводящий к появлению в спектре единственной полосы поглощения.

- 13.12** Эти два лиганда существенно отличаются друг от друга по типу связей, которые они образуют с ионами металлов. И аммиак, и цианид-ион являются σ -основаниями, но цианид-ион также является и π -кислотой. Эта разница приводит к тому, что аммиак образует молекулярные орбитали только с e_g -орбиталями металла, в то время как CN^- может образовывать молекулярные орбитали и с e_g -, и с t_{2g} -орбиталями. Образование молекулярных орбиталей лиганды “расширяют облака” d -орбиталей металла.
- 13.13** Начнем с интенсивной полосы с относительно высокой энергией и $\epsilon_{\max} = 2 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это, несомненно, разрешенный по спину переход с переносом заряда, так как он слишком интенсивный для ($d-d$)-перехода поля лигандов. Более того, это, вероятно, переход ПЗЛМ, а не переход ПЗМЛ, потому что лиганды не имеют свободных орбиталей, необходимых для перехода ПЗМЛ. Две полосы с $\epsilon_{\max} = 60$ и $80 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, вероятно, относятся к разрешенным по спину переходам поля лигандов. Хотя комплекс и не является строго октаэдрическим, полосы поля лигандов не очень интенсивны. *Очень слабый* пик с $\epsilon_{\max} = 2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — это, наиболее вероятно, запрещенный по спину переход поля лигандов.
- 13.14** Ионы $Fe^{3+} - d^5$ -ионы металла. Если бы они были низкоспиновыми, несколько разрешенных по спину переходов поля лигандов привели бы к тому, что стекло выглядело окрашенным, даже если смотреть через стенки бутылки (см. диаграмму Танабе–Сугано для d^5 -ионов металлов в приложении 5). Следовательно, ионы $Fe(III)$ высокоспиновые и не имеют разрешенных по спину переходов (основное состояние для октаэдрического высокоспинового d^5 -иона металла — ${}^6A_{1g}$, а секстетных возбужденных состояний нет). Слабая зеленая окраска, которая заметна только при взгляде через *толстый* слой бутылочного стекла, обусловлена запрещенными по спину переходами поля лигандов.
- 13.15** Голубовато-зеленая окраска ионов Cr^{3+} в $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ обусловлена разрешенными по спину, но запрещенными по четности (правило Лапорта) переходами поля лигандов. Относительно низкие коэффициенты молярного поглощения ϵ , которые определяются запретом по четности, объясняют невысокую интенсивность окраски. Степень окисления хрома в CrO_4^{2-} $6+$, электронная конфигурация d^0 . Следовательно, невозможны переходы поля лигандов. Интенсивная желтая окраска обусловлена переходами ПЗЛМ (т. е. электрон переходит с лиганда (иона кислорода) на орбитали центрального иона металла). Переходы с

переносом заряда интенсивные, потому что они разрешены и по спину, и по четности (по правилу Лапорта).

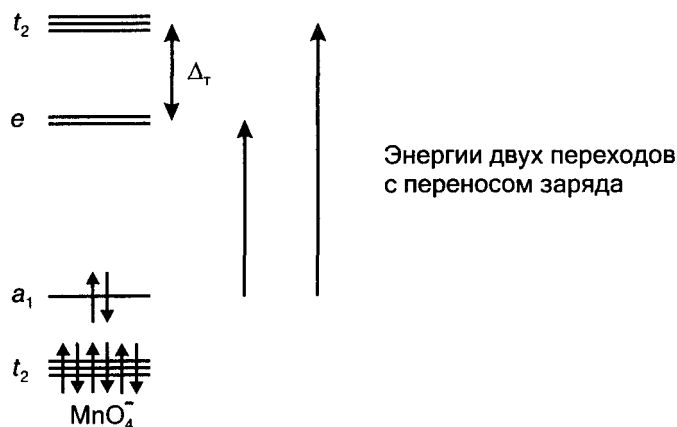


- 13.16** d_{z^2} -Орбиталь в этом комплексе остается без изменения при любой операции симметрии точечной группы C_{4v} . Следовательно, она имеет симметрию A_1 . Неподельные электронные пары атома хлора могут образовывать молекулярные π -орбитали с d_{xz} - и d_{yz} -орбиталями металла. Эти атомные орбитали металла являются разрыхляющими π -МО в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (и несвязывающими в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$), поэтому они становятся выше по энергии относительно их положения в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, где они вырождены с d_{xy} . Так как ион Cl^- не такое сильное σ -основание, как NH_3 , d_{z^2} -орбиталь в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ниже по энергии, чем в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, где она вырождена с $d_{x^2-y^2}$. Качественная диаграмма расщепления d -орбиталей для обоих комплексов показана ниже ($L = \text{NH}_3$).

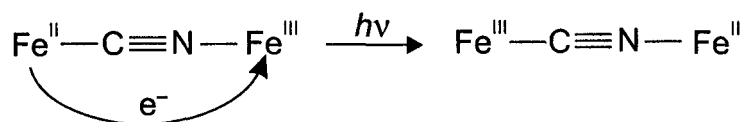


- 13.17** Как обсуждалось в разд. 13.4 «Полосы переноса заряда», переходы поля лигандов могут наблюдаться для ионов d -металлов с одним или более (но меньше десяти) электронами на e - и t_2 -орбиталях металла. Однако степень окисления марганца в перманганат-ионе соответствует Mn(VII) и электронной конфигурации d^0 . Следовательно, переходы поля лигандов невозможны. e -Орбитали металла являются НСМО и могут выступать как акцепторные орбитали для переходов ПЗЛМ. Эти полностью разрешенные переходы придают перманганат-иону его характерную интенсивную фиолетовую окраску.
- 13.18** Возможны два перехода ПЗЛМ: $e \leftarrow a_1$ и $t_2 \leftarrow a_1$. Эти два перехода дают две полосы поглощения при $18\,500\text{ см}^{-1}$ и $32\,200\text{ см}^{-1}$. Разность

энергий между двумя переходами $E(t_2) - E(e) = 13\,700\text{ см}^{-1}$, что равно Δ_T , как показано на диаграмме:



- 13.19** В этом соединении и ионы Fe^{2+} , и ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении. Следовательно, интенсивные переходы не могут быть ($d-d$)-переходами поля лигандов, которые должны быть слабыми для centrosymmetric комплексов; окраска обусловлена межвалентными переносами заряда.



- 13.20** Напомним, что основной терм — это один из термов, который имеет максимально возможную спиновую мультиплетность для данной электронной конфигурации. В частности, этот терм имеет максимальное значение L и максимальное значение S . Сначала нужно написать электронную конфигурацию каждого иона, затем определить максимальное значение M_S . Максимальное значение M_S совпадает с наибольшим возможным значением S . После этого следует определить максимальное значение M_L для этого значения S .

Sm^{2+} . Самарий — восьмой элемент после ксенона, поскольку ион имеет заряд $+2$, все шесть оставшихся валентных электронов находятся на $4f$ -подуровне. Следовательно, электронная конфигурация иона $[\text{Xe}]4f^6$; она представлена на схеме.

4f-Подуровень иона Sm^{2+}

M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Отметим, что такое распределение шести электронов дает максимально возможное значение M_S и максимально возможное значение M_L для

данного значения M_S ; в этом случае оба они равны 3. Если $S = 3$, тогда $2S + 1 = 7$. Если $L = 3$, это терм F. Следовательно, основной терм для Sm^{2+} ^7F .

Eu^{2+} . Европий — девятый элемент после ксенона. Следовательно, электронная конфигурация иона $[\text{Xe}]4f^7$, она представлена на схеме.

4f-Подуровень иона Eu^{2+}

M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Это расположение семи f -электронов дает максимально возможные значения M_S и M_L , которые равны $\frac{7}{2}$ и 0 соответственно. Если $S = \frac{7}{2}$, то $2S + 1 = 8$. Если $L = 0$, это терм S . Следовательно, основной терм для Eu^{2+} ^8S .

Yb^{2+} . Иттербий — 16-й элемент после ксенона. Следовательно, электронная конфигурация иона $[\text{Xe}]4f^{14}$. Графическое представление конфигурации показано на схеме.

4f-Подуровень иона Yb^{2+}

M_L	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

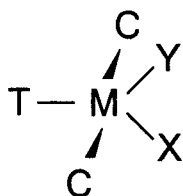
14 f -электронов дают только одно микросостояние. Значения M_S и M_L для него равны 0, т. е. терм ^1S . Это не только основной терм, это единственный терм для такой конфигурации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Определите основные термы для следующих частиц в газовой фазе: C , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Br .
- 2 Найдите термы Расселла–Саундерса для конфигурации $3p^1 3d^1$. Определите терм основного состояния.
- 3 Определите квартетные термы Расселла–Саундерса для иона Cr^{3+} в газовой фазе. Какой терм является основным термом?
- 4 Значения Δ_o для $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ практически одинаковы. Согласуется ли это наблюдение с положением H_2O и Cl^- в спектрохимическом ряду? Если нет, то предложите объяснение.
- 5 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ — октаэдрические d^6 -комплексы. Комплекс кобальта имеет ярко-оранжевую окраску, в то время как комплекс хрома бесцветный. Предложите объяснение.
- 6 Ион V^{3+} образует октаэдрические комплексы с лигандами X и Y: $[\text{VX}_6]^{3+}$ и $[\text{VY}_6]^{3+}$. Комплекс с лигандом X желтый, тогда как комплекс с лигандом Y сине-зеленый. Какой лиганд дает большее значение Δ_o ?

- 7 Когда выращивают кристаллы Al_2O_3 из раствора, содержащего в низкой концентрации V^{3+} , ионы ванадия занимают октаэдрические позиции алюминия. Кристаллы имеют полосы поглощения при 17 400, 25 200 и 34 500 см^{-1} . Рассчитайте Δ_o и B для ионов трехвалентного ванадия в кристаллах.
- 8 Объясните, почему ион CrO_4^{2-} , который является d^0 -комплексом, окрашен. Как вы полагаете, λ_{max} этого перехода больше или меньше, чем для MnO_4^- ?
- 9 Какова сверхтонкая структура спектров ЭПР четырехъядерного комплекса, содержащего один неспаренный электрон и а) четыре эквивалентных иона родия ($I = \frac{1}{2}$), б) четыре эквивалентных иона кобальта ($I = \frac{7}{2}$)?
- 10 Четырехъядерный комплекс железа имеет состав $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$, его высокосимметричная структура показана на рис. 7.5,6. Является ли он комплексом со смешанной валентностью? Если да, то к какому классу по классификации Робина и Дея он относится?

МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *d*-МЕТАЛЛОВ



Предполагаемый пятикоординационный интермедиат в реакциях замещения в квадратных комплексах. Входящий лиганд Y присоединяется к четырехкоординационному комплексу MC_2TX (X — уходящая группа, T — лиганд, расположенный в *транс*-положении к X , C — лиганды, находящиеся в *цис*-положении к X). Образующаяся тригональная бипирамида имеет лиганды T , X и Y в экваториальной плоскости. Электронные свойства лиганда T значительно влияют на скорость реакции (*транс*-влияние), тогда как электронные свойства лигандов C не оказывают такого влияния.

ВОПРОСЫ

В14.1 Можно использовать уравнение

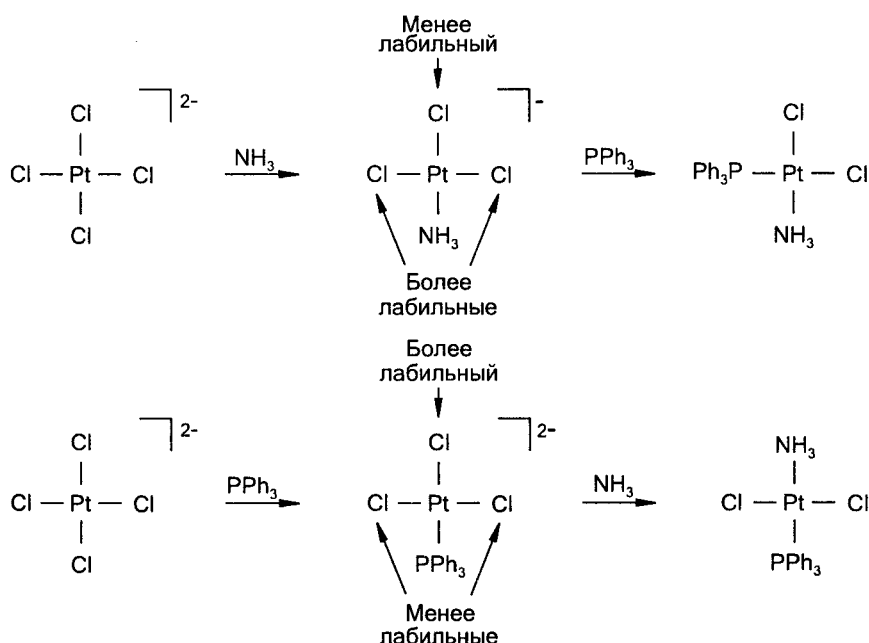
$$\lg k_2(NO_2^-) = S n_{Pt}(NO_2^-) + C$$

где S — фактор нуклеофильного различия для этого комплекса, $n_{Pt}(NO_2^-)$ — параметр нуклеофильности нитрит-иона, C — логарифм константы скорости второго порядка для замещения Cl^- в этом комплексе метанолом. В примере было установлено, что S равно 0,41, $n_{Pt}(NO_2^-)$ задан равным 3,22. C является постоянной величиной для определенного комплекса и в данном случае составляет $-0,61$. Следовательно, $k_2(NO_2^-)$ можно определить следующим образом:

$$\begin{aligned} \lg k_2(PNO_2^-) &= (0,41) \cdot (3,22) - 0,61 = 0,71 \\ k_2(NO_2^-) &= 10^{0,71} = 5,1 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

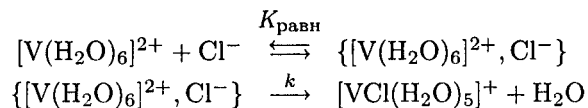
В14.2 По силе *транс*-влияния эти три лиганда располагаются в порядке $NH_3 < Cl^- < PPh_3$. Таким образом, лиганд, находящийся в *транс*-положении к Cl^- , замещается быстрее, чем лиганд, находящийся в *транс*-положении к NH_3 , а лиганд, расположенный в *транс*-положении

к PPh_3 , замещается наиболее быстро. Поскольку исходное вещество $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, следует рассматривать две стадии замещения лигандов Cl^- на NH_3 или PPh_3 . Если сначала добавить NH_3 к $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, получается $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$. Далее при добавлении PPh_3 быстрее замещается один из двух хлорид-ионов, находящихся в *транс*-положении друг к другу, чем лиганд Cl^- в *транс*-положении к NH_3 . В результате образуется *цис*-изомер.



Если сначала добавить PPh_3 к $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, получается $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_3]^-$. Далее при добавлении NH_3 лиганд Cl^- , находящийся в *транс*-положении к PPh_3 , замещается быстрее, чем два других хлорид-иона, и образуется *транс*-изомер.

В14.3 Как сказано в разд. 14.6,а, механизм Эйгена–Уилкинса для замещения в октаэдрических комплексах можно представить так:



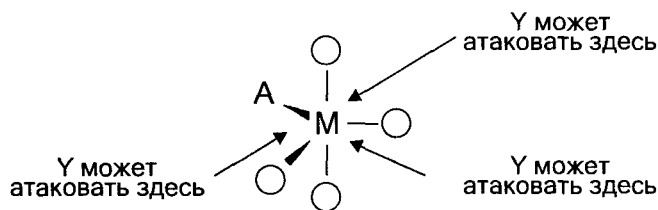
Наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}}$ задается уравнением

$$k_{\text{набл}} = kK_{\text{равн}}$$

и в случае замещения H_2O на Cl^- в $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ составляет $1,2 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Для того чтобы рассчитать k , нужно оценить значение $K_{\text{равн}}$. Из табл. 14.6 видно, что $K_{\text{равн}} = 1 \text{ М}^{-1}$ для переходного комплекса, образуемого ионами F^- или SCN^- и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Это значение

можно использовать и для рассматриваемой реакции, поскольку 1) заряд и размер Cl^- , F^- и SCN^- подобны, 2) размер и заряд $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ подобны аналогичным параметрам для $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Следовательно, $k = k_{\text{набл}}/K_{\text{равн}} = (1,2 \cdot 10^2 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})/(1 \text{ М}^{-1}) = 1,2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$.

- В14.4** Тригонально-бипирамидальный интермедиат, показанный в левой части рис. 14.7, воспроизведен ниже ($\bigcirc = \text{NH}_3$). Существует три возможных места для атаки в экваториальной плоскости: между лигандами А и NH_3 (таких два места) и между двумя лигандами NH_3 (одно место). Если входящая группа Y (H_2O) может равновероятно атаковать любое из этих трех мест, *цис*-продукта образуется вдвое больше, чем *транс*-продукта. Соотношение *цис-транс* составит 2 : 1.



- В14.5** Если для реакции $E^\circ = 1,00 \text{ В}$, то константа равновесия K не будет той же самой, что и в примере. Потенциал реакции 1,00 В дает изменение свободной энергии $-(1,602 \cdot 10^{19} \text{ Дж/эВ}) \cdot (6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = -9,65 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$. Константа равновесия может быть рассчитана следующим образом ($T = 273 \text{ К}$):

$$\begin{aligned} K &= \exp(-\Delta G/RT) = \\ &= \exp \left\{ (9,65 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}) / ((8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}) \cdot (273 \text{ К})) \right\} = \\ &= e^{42,5} = 2,87 \cdot 10^{18} \end{aligned}$$

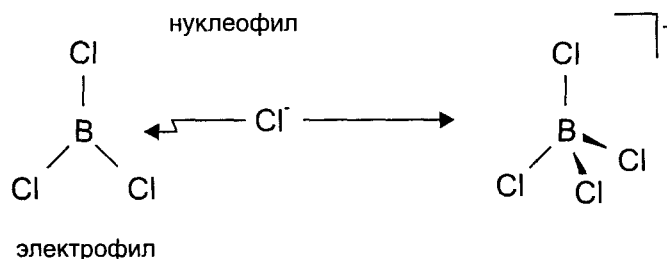
При $f = 1$ получается

$$k = (9,0 \cdot 48 \cdot 2,87 \cdot 10^{18})^{1/2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 3,5 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

УПРАЖНЕНИЯ

- 14.1 а)** Нуклеофилы являются по своей природе основными частицами (т. е. основаниями Льюиса), тогда как электрофилы — кислотные частицы (т. е. кислоты Льюиса). Основание Льюиса может быть как хорошим нуклеофилом, так и слабым нуклеофилом, но нуклеофилом. Соответственно кислота Льюиса может быть как хорошим электрофилом, так и слабым электрофилом, но только в редких случаях нуклеофилом (некоторые лиганды, которые обладают двойственной природой, как SO_2 , проявляют льюисовскую кислотность и являются нуклеофилами). В соответствии с этими определениями, NH_3 — нуклеофил, так как является основанием Льюиса.

б) Хлорид-ион — нуклеофил, потому что он является основанием Льюиса (хотя и слабым). Нуклеофилы атакуют электрофилы (электрофильные центры), например BCl_3 .



в) Ион серебра(I) — электрофил, поскольку это катион металла и, следовательно, кислота Льюиса.

г) Сульфид-ион — нуклеофил, так как является основанием Льюиса.

д) Ион алюминия(III) — электрофил, поскольку это ион металла и, следовательно, кислота Льюиса.

14.2 Поскольку скорость замещения остается неизменной для различных входящих лигандов L , активированный комплекс в каждом случае не должен включать какие-либо существенные связи с входящим лигандом, т.е. реакция должна относиться к типу d . Если бы лимитирующая стадия включала образование связи $\text{Ni}-L$, скорость замещения менялась бы при изменении электронных и стерических характеристик входящего лиганда L .

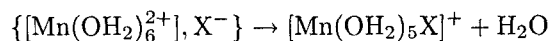
14.3 а) Если изомеризация $\text{транс}-[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ в цис-изомер приводит к вхождению $^{36}\text{Cl}^-$ в комплекс, то реакция изомеризации протекает по механизму, включающему отщепление Cl^- от октаэдрического комплекса. Эта информация относится к стехиометрическому механизму, т.е. к последовательности элементарных стадий, по которым протекает реакция (см. разд. 14.2).

б) С другой стороны, если выясняется, что замещение H на D в лигандах NH_3 в $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ уменьшает скорость замещения NCS^- на H_2O , значит разрыв связи $\text{N}-\text{H}$ входит в скоростьопределяющую стадию, т.е. участвует в образовании активированного комплекса. Это информация об энергетике образования активированного комплекса, поэтому она относится к истинному механизму замещения (в данном случае гидролиз, катализируемый щелочью).

14.4 Уравнение скорости для этой реакции замещения имеет следующий вид:

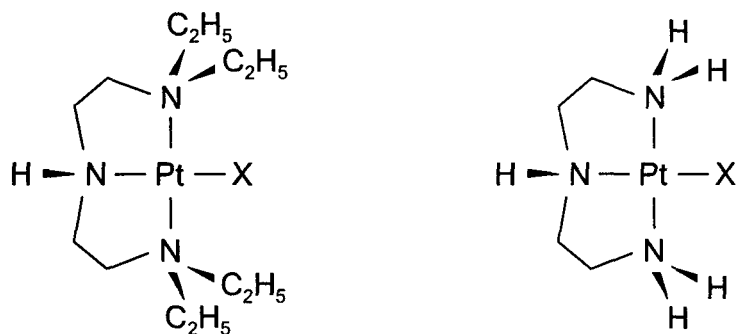
$$\text{Скорость} = (kK_{\text{равн}}[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}][\text{X}^-]) / (1 + K_{\text{равн}}[\text{X}^-])$$

где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия образования активированного комплекса $\{[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}], [\text{X}^-]\}$, а k — константа скорости реакции первого порядка:



Уравнение скорости не зависит от типа активации (ассоциативная или диссоциативная) процесса превращения активированного комплекса в продукты реакции. Однако можно определить тип процесса (*d* или *a*), изменяя лиганд X^- . Если k изменяется при изменении X^- , то реакция относится к типу *a*. Если k остается постоянной при изменении X^- , то реакция относится к типу *d*. Отметим, что k нельзя измерить непосредственно. Ее можно найти по уравнению $k_{\text{набл}} = kK_{\text{равн}}$ и оценке $K_{\text{равн}}$, как описано в разд. 14.6.

- 14.5 Если замещение лигандов происходит по механизму *d*, прочность связи уходящей группы с металлом напрямую связана со скоростью замещения. Металлический центр с высокой степенью окисления имеет более прочные связи с лигандами, чем металлический центр с низкой степенью окисления. Кроме того, металлы 5 и 6 периодов *d*-блока обладают более прочными связями с лигандами (см. разд. 7.4). Следовательно, для диссоциативно активируемых реакций комплексы металлов пятого и шестого периодов менее лабильны, чем комплексы металлов третьего периода, а комплексы металлов в высоких степенях окисления менее лабильны, чем комплексы металлов в низких степенях окисления (при прочих равных условиях).
- 14.6 Два комплекса показаны ниже. В этилзамещенном комплексе стерические затруднения для входящего нуклеофила иона Cl^- значительно больше. Так как скоростьопределяющая стадия для ассоциативного замещения X^- на Cl^- — это образование связи $Pt-Cl$, комплекс с большими стерическими затруднениями реагирует медленнее.



- 14.7 Поскольку скорость потери хлорбензола ($PhCl$) из комплекса вольфрама возрастает при увеличении конического угла L , это случай диссоциативной активации (т. е. стерические затруднения в переходном состоянии увеличивают скорость). Это не противоречит наблюдению, что скорость пропорциональна концентрации входящего фосфина (при низкой его концентрации), потому что $K_{\text{равн}}$ для равновесия образования активированного комплекса $C + Y \rightleftharpoons \{CY\}$ обратно пропорциональна $[Y]$ (C — комплекс вольфрама, Y — входящий фосфин;

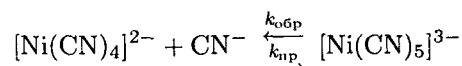
см. разд. 14.6 «Закон скоростей и его интерпретация»). Общая скорость определяется уравнением

$$\text{Скорость} = (kK_{\text{равн}}[C][Y]) / (1 + K_{\text{равн}}[Y])$$

которое при предельно низкой $[Y]$ превращается в

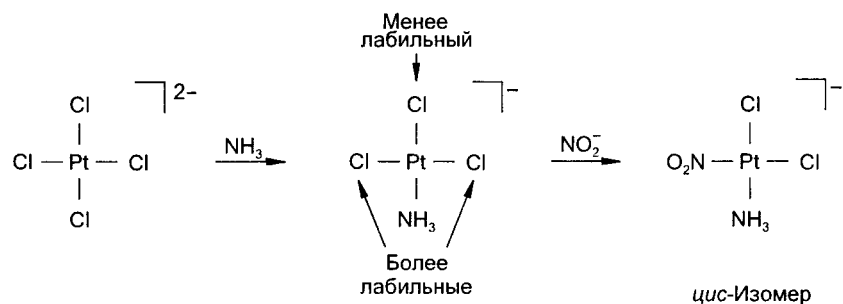
$$\text{Скорость} \approx kK_{\text{равн}}[C][Y]$$

- 14.8 Тот факт, что может быть обнаружен пятикоординационный комплекс $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, действительно объясняет, почему реакции замещения в четырехкоординационном комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ протекают быстро. Причина в том, что для образования в растворе заметного количества $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, константа скорости прямой реакции $k_{\text{пр}}$ должна быть численно близка к константе скорости обратной реакции $k_{\text{обр}}$ или превышать ее:

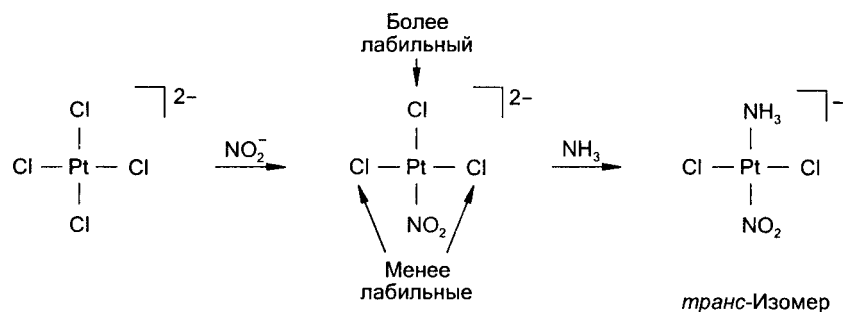


Если бы $k_{\text{пр}}$ была много меньше, чем $k_{\text{обр}}$, то константа равновесия $K = k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$ была бы мала, и концентрация $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ также была бы слишком мала для его обнаружения. Следовательно, поскольку $k_{\text{пр}}$ относительно велика, можно считать, что константа скорости ассоциации с другими нуклеофилами также велика, в результате реакции замещения в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ очень быстрые.

- 14.9 Если начинать с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, необходимо провести две отдельные реакции лигандного замещения. В одной NH_3 заместит ион Cl^- . В другой NO_2^- заместит ион Cl^- . Вопрос в том, какое замещение проводить первым. В соответствии с рядом *транс*-влияния, приведенным в разд. 14.4, по силе *транс*-влияния в комплексах Pt(II) эти три лиганда располагаются в последовательности $\text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^-$. Это означает, что ион Cl^- , находящийся в *транс*-положении к другому иону Cl^- , замещается быстрее, чем ион Cl^- , находящийся в *транс*-положении к NH_3 , тогда как ион Cl^- , находящийся в *транс*-положении к NO_2^- , замещается быстрее, чем ион Cl^- , находящийся в *транс*-положении к другому иону Cl^- . Если сначала к $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ добавить NH_3 , то получится $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$. При дальнейшем добавлении один из двух ионов Cl^- , расположенных в *транс*-положении относительно друг друга, замещается быстрее, чем лиганд Cl^- , находящийся в *транс*-положении к NH_3 , в результате образуется *цис*-изомер.



Если первым к $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ добавить NO_2^- , получится $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$. При дальнейшем добавлении NH_3 лиганд Cl^- , находящийся *транс*-положении к NO_2^- , замещается быстрее, чем любой из двух лигандов Cl^- , находящихся в *транс*-положении по отношению друг к другу, в результате получается *транс*-изомер.



14.10 а) Гидрид-ион в ряду *транс*-влияния располагается выше, чем хлорид-ион. Тогда, если уходящей группой является лиганд, находящийся в *транс*-положении к H или Cl, скорость его замещения уменьшается при замене H на Cl. Скорость может изменяться на четыре порядка (см. табл. 14.4).

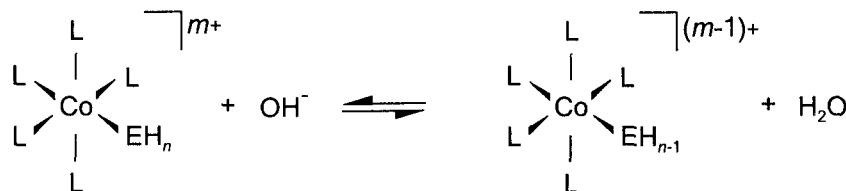
б) Скорость замещения лиганда в квадратном комплексе зависит от его положения в ряду *транс*-влияния. Если лиганд находится выше в этом ряду, то он является *хорошей* входящей группой (т.е. хорошим нуклеофилом) и *плохой* уходящей группой. Так как иодид-ион стоит выше в ряду *транс*-влияния, чем хлорид-ион, то он труднее уходит из комплекса, чем хлорид-ион. Следовательно, замещение I^- в иодидных комплексах протекает медленнее, чем замещение Cl^- в хлоридных комплексах.

в) Это изменение затрудняет приближение входящей группы и замедляет образование пятикоординационного активированного комплекса. Скорость замещения в квадратных комплексах с объемными лигандами меньше, чем в сопоставимых комплексах со стерически небольшими лигандами (см. также упражнение 14.6).

г) При прочих равных условиях увеличение положительного заряда квадратного комплекса увеличивает скорость замещения, потому что

входящий лиганд или является анионом, или повернут к иону металла отрицательно заряженным концом диполя. Как было показано в разд. 14.2, если зарядовая плотность комплекса уменьшается в переходном состоянии (активированном комплексе), как это происходит при присоединении анионного лиганда к катионному комплексу, молекулы растворителя *менее* упорядочены вокруг комплекса (противоположный процесс называется электрострикция). Увеличение неупорядоченности растворителя делает $\Delta^\ddagger S$ менее отрицательным (сравните значения $\Delta^\ddagger S$ для комплексов Pt(II) и Au(III) в табл. 14.5).

- 14.11** Общая закономерность легко объяснима: октаэдрические комплексы Co(III) подвергаются диссоциативной активации при замещении лигандов. Скорость замещения зависит от природы связи металла с уходящей группой, потому что эта связь частично разрывается в активированном комплексе. Скорость не зависит от природы связи входящей группы, потому что эта связь образуется на стадии, следующей после скоростьопределяющей стадии реакции. Аномально высокая скорость замещения OH^- свидетельствует об альтернативном пути, которым, как показано ниже, является щелочной гидролиз (см. разд. 14.9):



Депротонированный комплекс $[\text{CoL}_5(\text{EH}_{n-1})]^{(m-1)+}$ теряет L быстрее, чем исходный комплекс $[\text{CoL}_5(\text{EH}_n)]^{m+}$, потому что анионный лиганд EH_{n-1}^- является более сильным основанием, чем нейтральный лиганд EH_n , и может лучше стабилизировать координационно ненасыщенный активированный комплекс. Следует подчеркнуть, что комплексы без протонсодержащих лигандов не подвергаются аномально быстрому замещению ионами OH^- .

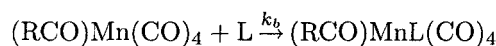
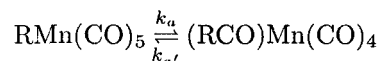
- 14.12** а) Первое замещение дает промежуточный продукт $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}]^+$. Он подвергается атаке вторым эквивалентом ионов Cl^- . Так как фосфины в ряду *транс*-влияния находятся выше, чем хлорид-ион, замещается фосфин, расположенный в *транс*-положении к другому фосфину, в результате образуется *цис*- $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$.
- б) На первой стадии замещения образуется промежуточный продукт $[\text{Pt}(\text{PR}_3)\text{Cl}_3]^-$. Он подвергается атаке вторым эквивалентом PR_3 . Так как фосфины в ряду *транс*-влияния расположены выше, чем хлорид-ион, замещается Cl^- , находящийся в *транс*-положении к PR_3 , и образуется *транс*- $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$.
- в) Следует считать, что пиридин и аммиак приблизительно равны по силе *транс*-влияния. Первое замещение дает два промежуточных продукта: *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{py})_2\text{Cl}]^+$ и *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{py})\text{Cl}]^+$. Но оба они

образуют один и тот же продукт на второй стадии замещения, потому что Cl^- в ряду *транс*-влияния располагается выше, чем аммиак и пиридин. Следовательно, быстрее замещается лиганд, находящийся в *транс*-положении к первому лиганду Cl^- , и получается *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{py})\text{Cl}_2]$.

- 14.13** В трех амминных комплексах замещение идет медленнее, чем в аквакомплексах, потому что они имеют более высокий заряд и низкоспиновую электронную d^6 -конфигурацию. Следует обратиться к табл. 14.8 (предпоследний столбец), где приведены энергии активации поля лигандов (ЭАПЛ) для различных d^n -конфигураций. Так как низкоспиновая конфигурация d^6 отсутствует, отметим сходство между d^3 и низкоспиновой d^6 конфигурациями. Низкоспиновые октаэдрические d^6 -комплексы имеют ЭАПЛ = $0,4\Delta_o$ и, соответственно, инертны к замещению. Из трех амминных комплексов, указанных выше, комплекс иридия наиболее инертен, следующим будет комплекс родия, который более инертен, чем комплекс кобальта. Причина в том, что в *d*-блоке Δ_o увеличивается сверху вниз по группе. Из двух аквакомплексов комплекс никеля с ЭАПЛ = $0,2\Delta_o$ подвергается замещению медленнее, чем комплекс марганца с ЭАПЛ = 0. Таким образом, скорость возрастает в ряду $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} < [\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.
- 14.14** а) Поскольку уходящая группа (X) обязательно или несет отрицательный заряд, или имеет отрицательно заряженный конец диполя, увеличение положительного заряда комплекса ведет к уменьшению скорости разрыва связи $\text{M}-\text{X}$. Для диссоциативно активируемой реакции это изменение приводит к уменьшению скорости.
- б) Постарайтесь ответить на этот вопрос после изучения рис. 14.4. Для представленной на нем реакции замещения замена уходящей группы с нитрат-иона на хлорид-ион приводит к уменьшению скорости. Объяснение, предложенное в разд. 14.7, состоит в том, что связь $\text{Co}-\text{Cl}$ прочнее, чем связь $\text{Co}-\text{ONO}_2$. Для диссоциативно активируемой реакции увеличение прочности связи с уходящей группой приводит к уменьшению скорости.
- в) Влияние этого изменения на скорость или незначительно, или вовсе отсутствует. Для диссоциативно активируемых реакций связь между входящей группой и металлом образуется после скоростьопределяющей стадии реакции.
- г) Эти два лиганда отличаются по σ -основности. Менее основной лиганд H_2O уменьшает электронную плотность на металле и дестабилизирует координационно ненасыщенный активированный комплекс. Следовательно, замена NH_3 на менее основной лиганд H_2O приводит к уменьшению скорости.
- д) Этилендиамин образует пятичленные хелатные циклы с ионами металлов, а пропилендиамин дает шестичленные циклы. Большая гибкость последних приводит к большей стабилизации активированного

комплекса. Следовательно, это изменение приводит к увеличению скорости.

- 14.15** Механизм этой реакции имеет много общего с механизмом диссоциативного (*D*) лигандного замещения, который обсуждается в разд. 14.7. Например, можно записать предполагаемый механизм следующим образом:



а скорость выражается уравнением

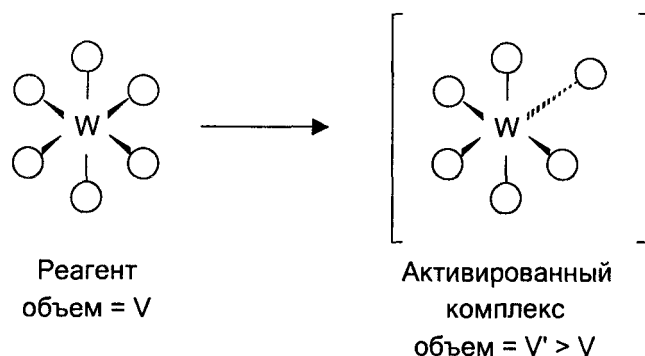
$$\text{Скорость} = (k_a k_b [\text{RMn}(\text{CO})_5] [\text{L}]) / (k_{a'} + k_b [\text{L}])$$

Когда $[\text{L}]$ очень высока, знаменатель становится приблизительно равен $k_b [\text{L}]$ и уравнение для скорости упрощается:

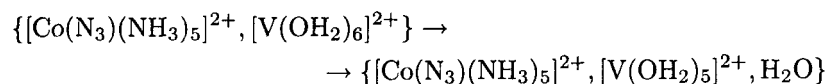
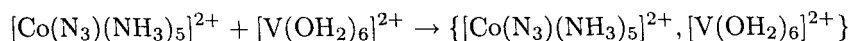
$$\text{Скорость} = k_a [\text{RMn}(\text{CO})_5]$$

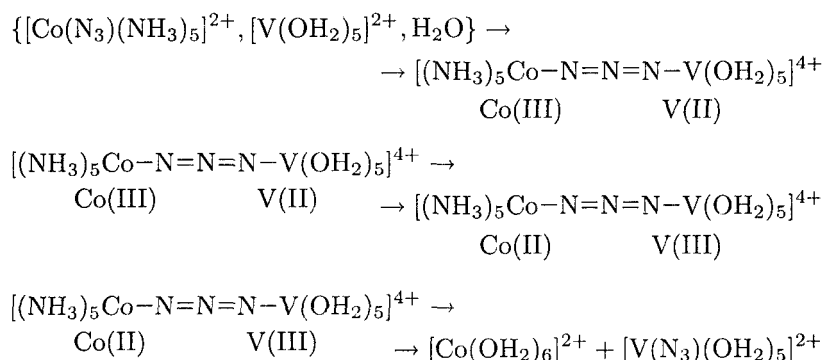
Следовательно, когда $[\text{L}]$ очень высока, константа скорости реакции первого порядка k_a может быть определена по данным о скорости как функции концентрации $[\text{RMn}(\text{CO})_5]$.

- 14.16** Поскольку активационный объем положителен ($+11,3 \text{ см}^3/\text{моль}$), активированный комплекс занимает больший объем в растворе, чем реагенты, как показано ниже на схеме. Следовательно, механизм замещения должен быть диссоциативным (см. разд. 14.7, г «Ассоциативная активация»).

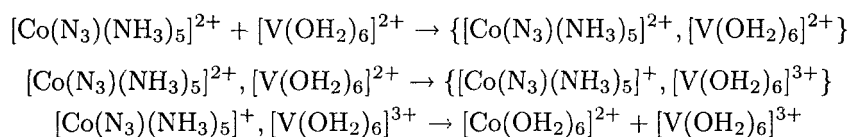


- 14.17** Внутрисферное восстановление показано ниже (растворитель H_2O):





Внешнесферный перенос электрона можно представить так:

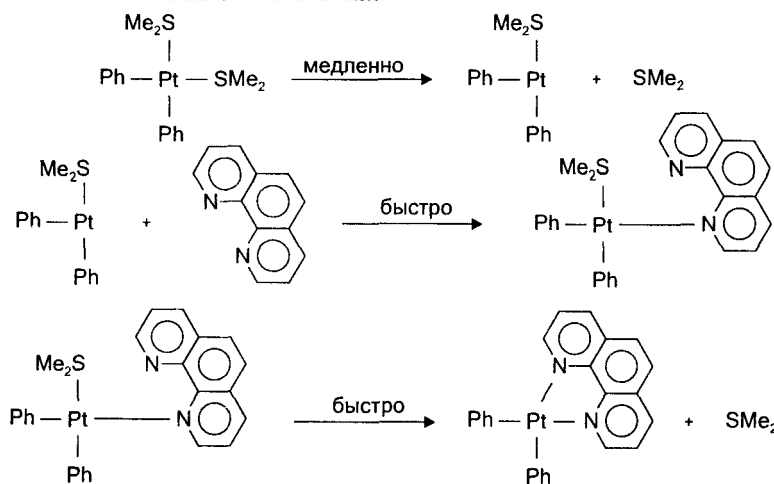


В обоих случаях продукт, содержащий кобальт, является аквакомплексом, поскольку вода присутствует в большом избытке, а высокоспиновые d^7 -комплексы Co(II) лабильны. Однако эти два пути отличаются составом продуктов, содержащих ванадий. Если образуется $[\text{V}(\text{OH}_2)_5(\text{N}_3)]^{2+}$, то реакция протекает по внутрисферному пути. Если продуктом является $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, то происходит внешнесферный перенос электрона.

- 14.18** Как и в упражнении 14.17, прямой перенос лиганда из координационной сферы одного партнера (в данном случае окислителя $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]^{2+}$) в координационную сферу другого (в данном случае восстановителя $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$) свидетельствует о реакции внутрисферного электронного переноса. Даже если первоначально образующийся комплекс $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{NCS})]^{2+}$ короткоживущий и гидролизуется до $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, его появление требует, чтобы перенос электрона осуществлялся по мостику $\text{Co}-(\text{NCS})-\text{Fe}$.
- 14.19** Поскольку предполагается, что интермедиат представляет собой $[\text{W}(\text{CO})_5]$, свойства входящей группы (триэтиламин или трифенилфосфин) не должны оказывать влияния на квантовый выход реакции, который характеризует скорость образования $[\text{W}(\text{CO})_5]$ из возбужденного состояния $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})]$. Продуктом фотолиза $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{py})]$ в присутствии избытка триэтиламина будет $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NEt}_3)]$, а квантовый выход составит 0,4. Фотозамещение инициируется из возбужденного состояния поля лигандов, в не возбужденного состояния ПЗМЛ. Перенос заряда металл — лиганд увеличивает степень окисления металла, что делает прочнее связь между металлом и σ -основанием типа пиридина, а не ослабляет ее.

14.20 Интенсивная полоса при ~ 250 нм относится к переходу ПЗЛМ (в данном случае перенос заряда от Cl^- к Cr^{3+}). Излучение при этой длине волны обеспечивает появление ионов $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, содержащих Cr^{2+} вместо Cr^{3+} и атом Cl вместо иона Cl^- . Излучение с длиной волны между 350 и 600 нм не приводит к фотовосстановлению комплекса. Полосы, наблюдаемые в этом интервале длин волн, относятся к переходам поля лигандов: происходит перераспределение электронов металла, электроны иона Cl^- в этом процессе не участвуют.

14.21 Поскольку энтропия активации имеет достаточно большое положительное значение, можно предположить, что реакция протекает по диссоциативному механизму. Для фенантролина (phen) присоединение к четырехкоординационному комплексу Pt(II) сверху или снизу стерически затруднено. Вместо этого после диссоциации одного из сульфидных лигандов (SMe_2 — диметисульфид или диметилсульфид) phen может быстро атаковать трехкоординационный интермедиат. Тогда, если плоскость лиганда phen перпендикулярна плоскости комплекса Pt(II) , второй атом N фенантролина может быстро атаковать атом платины, образуя пятикоординационный интермедиат, что типично для замещения в квадратных комплексах. Пятикоординационный комплекс $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{SMe}_2)(\text{phen})]$ затем выталкивает сульфидный лиганд, и образуется четырехкоординационный комплекс $[\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{phen})]$. Этот предполагаемый механизм показан ниже.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

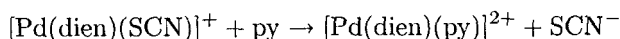
- 1 Расположите следующие комплексы в порядке возрастания лабильности: $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{K}(\text{OH}_2)_6]^+$.
- 2 Объясните, почему следующая реакция катализируется следами Co^{2+} :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{NH}_3$$

- 3 Объясните, почему скорость обмена H_2O в водных растворах для $\text{Ru}^{2+}(\text{aq})$ в 10^8 раз больше, чем для $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

- 4 Предложите схемы синтезов трех изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{py})\text{Br}(\text{NO}_2)]$.

- 5 Для реакции замещения в квадратном комплексе



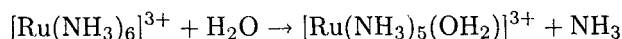
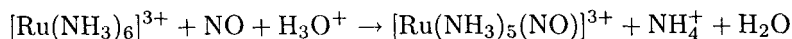
были получены следующие данные:

$k_{\text{набл}}, \text{с}^{-1}$	$[\text{py}], \text{M}$
$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$
$8,2 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$
$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$

Используя приведенные данные, определите k_1 и k_2 для этой реакции.

- 6 Когда раствор $[\text{Rh}(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ обрабатывают водородом, то одним из продуктов реакции является метан. Нарисуйте структуру другого продукта и вероятного интермедиата.

- 7 Предложите механизм для первой из приведенных ниже реакций, который бы объяснял, почему константа скорости реакции второго порядка в 10^9 раз больше для первой реакции, чем для второй:



- 8 Скорость электронного обмена для акваионов $\text{V}(\text{II})/\text{V}(\text{III})$ определяется выражением

$$\text{Скорость} = k[\text{V}(\text{II})][\text{V}(\text{III})]$$

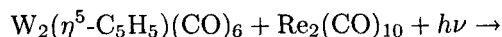
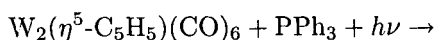
где константа скорости k демонстрирует следующую зависимость от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (a и b — постоянные):

$$k = a + b/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Объясните эти наблюдения в предположении двух параллельных путей реакции.

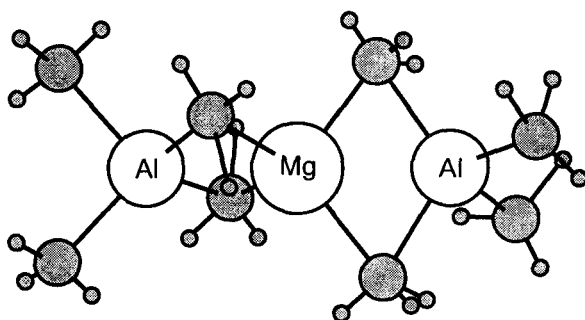
- 9 Значение E° для пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/^{4-}$ составляет 0,68 В, а константа скорости электронного обмена равна $7,4 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение E° для пары $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}/^{4-}$ составляет 0,54 В, а константа скорости электронного обмена равна $7,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости для окисления $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ с помощью $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Сравните полученный результат с наблюдаемой величиной $4,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вероятен ли внешнесферный механизм для этой окислительно-восстановительной реакции?

- 10 Предскажите продукты следующих фотохимических реакций:



15

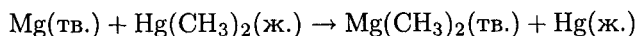
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП



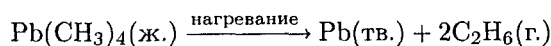
Схематическое изображение $\text{Mg}[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]_2$ — металлоорганического соединения, содержащего магний, алюминий и метильные группы. Соединение является существенно ковалентным и растворяется в неполярных растворителях, например в циклопентане и толуоле.

ВОПРОСЫ

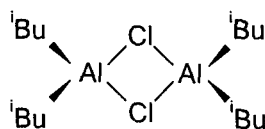
В15.1 В этом случае даны электроположительный металл магний и металлоорганическое соединение менее электроположительного металла, диметилртуть. Протекает реакция трансметаллирования:



В15.2 Связи $\text{Pb}-\text{C}$ в $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ слабые и легко подвергаются гомолитическому разрыву, так же как в случае $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$, который обсуждался в примере. Процесс элиминирования β -водорода невозможен для метильных групп, поскольку нет β -атомов C . Таким образом, наиболее вероятен следующий путь термического распада тетраметилсвинца:

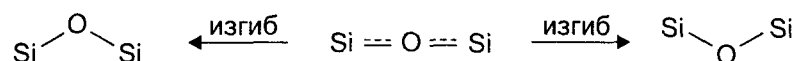


В15.3 Поскольку склонность к образованию мостиковых структур уменьшается в ряду $\text{PR}_2^- > \text{X}^- > \text{H}^- > \text{Ph}^- > \text{R}^-$, мостики между двумя атомами алюминия образуют хлоридные лиганды, а не изобутильные.

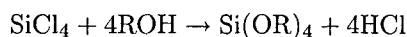
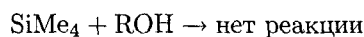
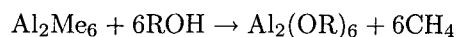


Структура $\text{Al}_2(\text{iBu})_4\text{Cl}_2$

- В15.4** При сравнении фрагментов Si—O—Si и C—O—C прежде всего нужно сравнивать их энтальпии связей. Однако деформационные движения не меняют длину связи, поэтому в первом приближении прочность связи не имеет значения. В то же время важен тип связи между тремя атомами. В случае фрагмента C—O—C — это две типичные одинарные σ -связи углерод—кислород. В случае же Si—O—Si возможно значительное π -связывание кремний—кислород, но только если этот фрагмент линейный. Следовательно, деформация, делающая фрагмент нелинейным, вызывает понижение кратности связи во фрагменте C—O—C в меньшей степени, чем во фрагменте Si—O—Si. Значит, эфир Et₂O имеет меньшую силовую постоянную, соответствующую изгибу центрального фрагмента, чем силосан (H₃Si)₂O.



- В15.5** Поскольку связи алюминий—углерод полярны, соединения непосредственно реагируют со спиртами, образуя алкоксиды. Соединения со связью кремний—углерод не реагируют напрямую со спиртами, а соединения со связью кремний—галоген реагируют.



- В15.6** Устойчивые водородные соединения Ge и As демонстрируют те же закономерности, что и их алкильные соединения, которые были рассмотрены в примере. Единственное устойчивое соединение германия с водородом — GeH₄, GeH₂ неизвестен. Это коррелирует с существованием лишь нескольких металлоорганических соединений для Ge(II). Напротив, AsH₃ — единственное устойчивое соединение мышьяка с водородом, AsH₅ неизвестен. Это согласуется с тем фактом, что As(CH₃)₅ неустойчив (единственное устойчивое металлоорганическое соединение As(V) — AsPh₅, который упоминался в тексте). Сходство водородных и алкильных соединений должно быть понятно, поскольку водород и углерод имеют достаточно близкие значения электроотрицательности (2,20 и 2,25 соответственно) и прочность и полярность связей элемент—водород и элемент—углерод также достаточно близки.

УПРАЖНЕНИЯ

- 15.1** а) В соответствии с определением авторов, соединение относится к металлоорганическим, если содержит хотя бы одну связь углерод—металл, а префикс “металло” включает и металлоиды B, Si и As. Следовательно, триметилбор — металлоорганическое соединение. б) Это соединение также содержит атом бора и метильные группы, но в нем нет связей C—B (только связи B—O, C—O и C—H). Следовательно,

триметоксибор (или триметилборат) не относится к металлоорганическим соединениям.

в) Структура этого соединения подобна структуре метиллития (см. структуру **2**). Так как оно содержит связи C–Na, оно является металлоорганическим соединением.

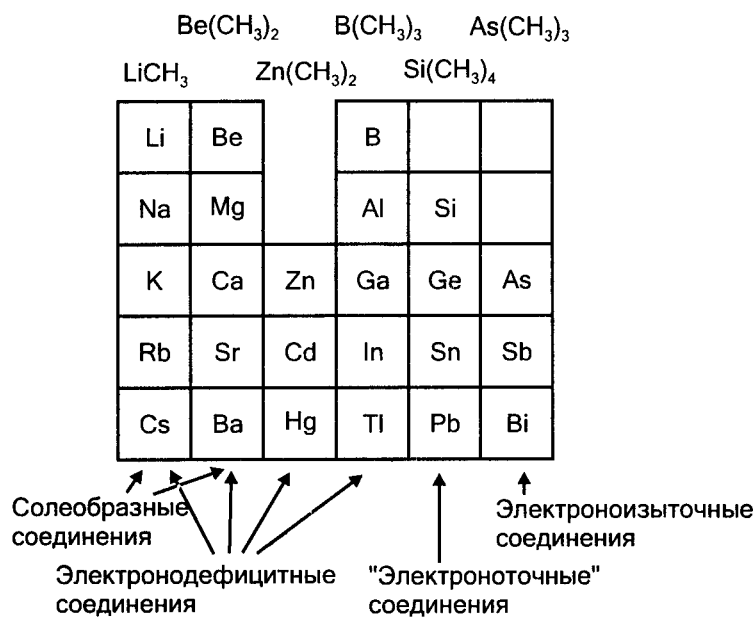
г) В этом соединении центральный атом кремния образует три связи Si–Cl и одну связь C–Si, т. е. метилтрихлорсилан — металлоорганическое соединение.

д) Это соединение (триметиламин) даже не содержит атом металла или металлоида, поэтому оно не может относиться к металлоорганическим соединениям.

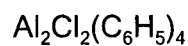
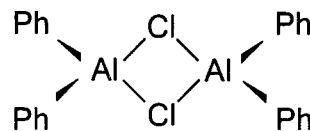
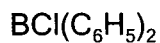
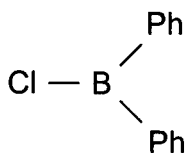
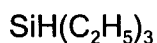
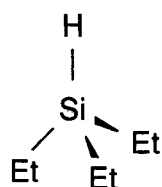
е) Эта соль не содержит связей C–Na. В кристаллической решетке ближайшие соседи ионов Na^+ — атомы кислорода карбоксилат-анионов. Это соединение не относится к металлоорганическим.

ж) В этой соли также нет связей C–Na, но анион $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ содержит четыре связи C–B. Следовательно, тетрафенилборат натрия — металлоорганическое соединение, а именно натриевая соль металлоорганического аниона.

- 15.2** Если не получается выполнить все это упражнение без обращения к учебнику, нужно постараться сделать самостоятельно как можно больше. Следует начать с изображения части периодической таблицы с указанными элементами (все элементы групп 1, 2, 12 и 13/III, группа 14/IV вниз от Si и группа 15/V вниз от As). Затем нужно написать формулы типичных метильных соединений для каждой группы, учитывая обычную степень окисления для элементов данной группы (+1 для группы 1, +2 для групп 2 и 12, +3 для групп 13/III и 15/V, +4 для группы 14/IV). Затем следует вспомнить, что солеобразные метильные соединения, как и солеобразные гидриды, образуют наиболее электроположительные элементы, т. е. элементы групп 1 и 2. Солеобразные метильные соединения электронодефицитные (поэтому в их структуре присутствуют мостиковые метильные группы), так же как и метильные производные элементов групп 12 и 13/III. Соединения элементов группы 14/IV относятся к “электроноточным”, т. е. центральный атом имеет электронный октет и не имеет неподеленных электронных пар. Металлоорганические метильные соединения элементов группы 15/V электроноизбыточные. Центральный атом в $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ и подобных соединениях имеет октет электронов, но одна пара электронов является неподеленной. Часть периодической таблицы со всей этой информацией приведена ниже. Последняя часть этого упражнения связана с определением закономерностей в величинах $\Delta_f H^\circ$ для соединений элементов *p*-блока. Как и для гидридов элементов *p*-блока (табл. 8.6), стандартная энтальпия образования метильных соединений становится менее отрицательной или более положительной при движении вниз по группе, в основном благодаря уменьшению энтальпии связи C–M (см. рис. 5.3).

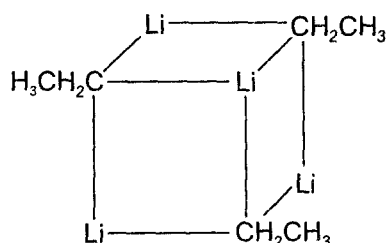


- 15.3** а) Формула — $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$. Альтернативные названия — триметилвисмутин (или триметилвисмутан), т. е. метильное производное висмутина (или висмутана) BiH_3 .
 б) Формула — $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Альтернативное название — тетрафенилкремний(IV).
 в) Формула — $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Br}$. Альтернативное название — бромид тетрафенилмышьяка(1+).
 г) Формула — $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Альтернативное название — тетрафенилборат(1−) калия.
- 15.4** а) Это соединение называется триэтилсилан. Оно относится к "электроноточным" металлоорганическим соединениям. Его структура, содержащая тетраэдрический атом кремния, показана ниже.
 б) Соединение называется дифенилхлорборан. Оно относится к электронодефицитным металлоорганическим соединениям. Атом бора со своим окружением образует плоский треугольник, структура показана ниже.



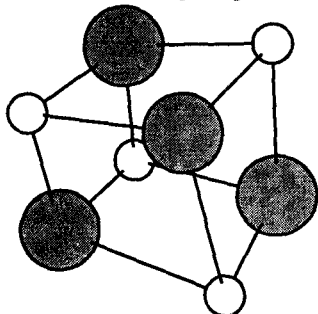
в) Это соединение называется тетрафенилдихлородиалюминий. Это димер электронодефицитного мономера дифенилхлороалюминия. Его структура — димер с мостиковыми атомами Cl и тетраэдрически координированными атомами Al — показана ранее.

г) Это соединение называется этиллитий (или тетраэтилтетралитий). Это тетрамер электронодефицитного мономера этиллития. Его строение показано справа (одна из этильных групп для ясности опущена).



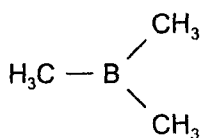
д) Это соединение называется метилрубидий. Оно относится к солеобразным электронодефицитным соединениям.

- 15.5 а) Структура этого соединения (LiCH_3)₄ представляет собой куб, четыре вершины которого заняты атомами Li, а остальные четыре — атомами C. Эту структуру можно также представить как два взаимопроникающих тетраэдра Li_4 и C_4 (см. рисунок).

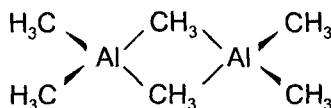


Структура метиллития. Большие серые кружки — атомы Li, маленькие белые — атомы C. Атомы водорода метильных групп опущены для ясности. Расстояния C—Li равны 2,31 Å (сравните: C—B = 1,58 Å в $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, см. ниже).

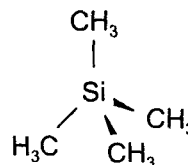
б) В этом соединении координационное окружение атома B — плоский треугольник, присутствуют три концевые метильные группы (см. рисунок).



$\text{B}(\text{CH}_3)_3$



$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$

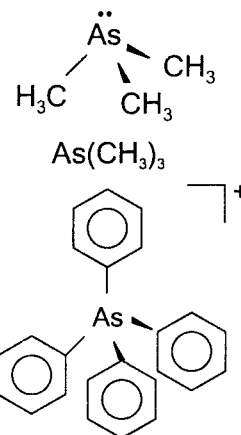


$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$

в) Соединение содержит два тетраэдрически координированных атома Al, связанных мостиковыми метильными группами. С каждым атомом Al также соединены две концевые метильные группы, данная структура показана ранее.

г) Это соединение содержит тетраэдрически координированный атом Si с четырьмя концевыми метильными группами, как показано выше.

д) В этом соединении координационное окружение атома As — тригональная пирамида с тремя концевыми метильными группами, подобная структуре AsH_3 (см. рисунок справа). Углы C—As—C составляют 96° (углы H—As—H в AsH_3 равны $91,8^\circ$ (табл. 8.3)).



е) Этот катион содержит тетраэдрически координированный атом As, окруженный четырьмя фенильными группами. Все углы C—As—C равны $109,5^\circ$.

15.6 В ряду соединений $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ склонность к образованию димеров с мостиковыми метильными группами максимальна для производного алюминия и резко уменьшается вниз по группе. Триметилбор — мономер и не склонен к димеризации. Разница между триметилбором и триметилалюминием может быть обусловлена малым размером атома бора и относительно короткой связью C—B в первом соединении. Образованию структуры с мостиковыми метильными группами в случае $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ препятствуют стерические затруднения.

15.7 а) Метиллитий — хороший карбанионный нуклеофильный реагент, средняя по силе кислота Льюиса (ион Li^+ образует комплексы с основаниями Льюиса типа тетраметилэтилендиамина (см. разд. 15.7 и структуру 8), сильный восстановитель (например, метиллитий реагирует с кислородом, образуя метоксид лития LiOCH_3 ; это реакция восстановления кислорода и окисления углерода).

б) Диметилцинк также хороший карбанионный реагент, хотя и не столь активный, как метиллитий. Следует вспомнить, что алкильные соединения цинка широко использовались в органическом синтезе до открытия реактивов Гриньяра (см. пункт в) ниже). Диметилцинк также является средней по силе кислотой Льюиса и сильным восстановителем (напомним, что он самопроизвольно и энергично реагирует с кислородом воздуха).

в) Метилмагниибромид, как и все реактивы Гриньяра, является хорошим карбанионным нуклеофильным реагентом, средней по силе кислотой Льюиса и сильным восстановителем.

г) Триметилбор — средняя по силе кислота Льюиса, но он не относится к хорошим карбанионным реагентам или сильным восстановителям. Хотя он и реагирует с кислородом подобно $\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ и $(\text{CH}_3)\text{MgBr}$, центральный атом B не столь электроположителен, как Li, Zn или Mg. Следовательно, его металлоорганические соединения не

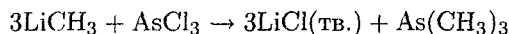
столь сильные восстановители, как металлоорганические соединения этих трех элементов.

д) Гексаметилдиалюминий (чаще называемый триметилалюминий) — хороший карбанионный нуклеофильный реагент, умеренно сильная кислота Льюиса и сильный восстановитель. Алкильные соединения алюминия действительно используют для восстановления соединений $Ti(IV)$ в соединения $Ti(III)$, которые служат катализаторами процессов полимеризации олефинов.

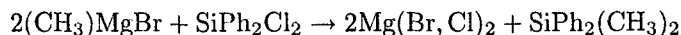
е) Тетраметилсилан, подобно многим другим “электроноточным” металлоорганическим соединениям, не обладает ни одним из четырех перечисленных выше свойств. Он не имеет неподеленных электронных пар, поэтому не проявляет льюисовской основности. Он не имеет низких по энергии свободных орбиталей и не может диссоциировать на фрагменты, содержащие их, поэтому не проявляет льюисовской кислотности. В действительности его наиболее характерное свойство состоит в том, что он достаточно инертен; по этой причине его используют в качестве стандарта в спектроскопии ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C и ^{29}Si (поскольку его можно добавить в раствор почти любого вещества без возникновения химического взаимодействия).

ж) Триметиларсин — среднее по силе основание Льюиса, так как центральный атом As имеет неподеленную пару электронов. Он не относится к хорошим карбанионным реагентам, сильным восстановителям или кислотам Льюиса, поскольку центральный атом As достаточно электроотрицателен (сравните его электроотрицательность 2,18 (табл. 1.8) с электроотрицательностью элементов, металлоорганические соединения которых являются хорошими карбанионными реагентами, — Li (0,98), Mg (1,31), Al (1,61) и Si (1,90)).

- 15.8 а) Таким реагентом может быть метиллитий, который в эфирном растворе в присутствии $AsCl_3$ участвует в обменной реакции:

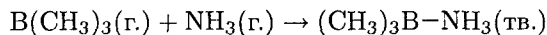


Другим реагентом может быть $(CH_3)MgBr$, который в эфирном растворе участвует в обменной реакции с $SiPh_2Cl_2$:

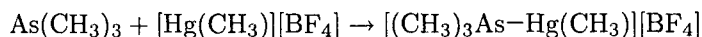


Отметим, что эти реакции протекают самопроизвольно, потому что Li и Mg более электроположительны, чем As и Si соответственно.

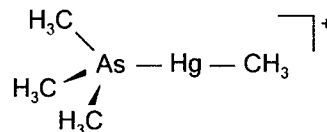
б) Прямая реакция протекает между триметилбором и аммиаком, ее можно провести без растворителя, в результате образуется твердый продукт:



в) Единственное основание Льюиса в упражнении 15.7 — триметиларсин, который образует комплекс с катионной кислотой Льюиса $Hg(CH_3)^+$:



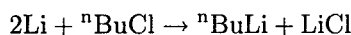
Структура катиона $(\text{CH}_3)_3\text{As}-\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$ — комплекса основания Льюиса $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ и кислоты Льюиса $\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$. Отметим, что у атома ртути линейное двухкоординационное окружение.



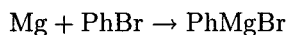
- 15.9 а) Образование, устойчивость и реакционная способность металлоорганических соединений обсуждается в разд. 15.4–15.6. Один из основных путей получения металлоорганических соединений электроположительных металлов — взаимодействие металла с алкил- или арилгалогенидом. Уравнение реакции имеет вид (1) или (2) в зависимости от того, какая степень окисления обычна для металла — +1 или выше:



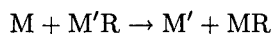
Например:



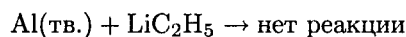
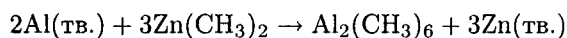
и



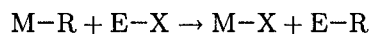
- б) В реакции этого типа один металл замещает другой:



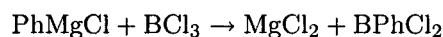
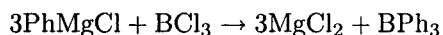
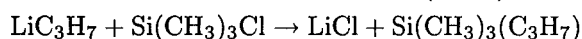
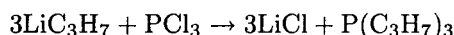
Направление реакции определяется в основном тем, насколько М более электроположителен, чем М'. Например, Al вытесняет Zn из его металлоорганических соединений, потому что Al более электроположительный, чем Zn, но не вытесняет литий из его металлоорганических соединений, потому что Al менее электроположителен, чем Li:



в) Реакции двойного замещения также называют реакциями обмена. В контексте металлоорганической химии это реакции, включающие металлоорганическое соединение MR или MR_n и галогенид какого-либо элемента, т. е. EX_n или $\text{R}'_n\text{EX}$. Если М более электроположителен, чем Е, протекает следующая реакция:

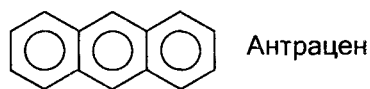
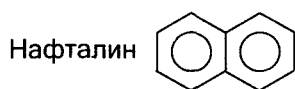


Например:



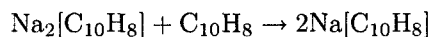
Первый пример демонстрирует путь, по которому получают большинство алкил- или арилфосфинов (как станет ясно далее, они играют очень важную роль в качестве лигандов в комплексах переходных металлов). Второй пример показывает использование реакций обмена для получения металлоорганических соединений элементов *p*-блока, содержащих алкильные группы разных типов. Третий и четвертый примеры показывают, что во многих случаях, контролируя стехиометрию реакции, можно получить конечный продукт разного состава.

- 15.10 а) Нафталид и антраценид натрия — это примеры металлоорганических солей с делокализованными анионами. Если вспомнить структуры нафталина и антрацена, показанные ниже, станет очевидно,

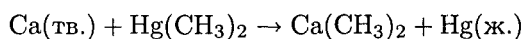


что нафталин имеет меньшую π -систему и, следовательно, более отрицательный восстановительный потенциал, чем антрацен (см. табл. 15.3, напомним, что электрон, отдаваемый натрием, принимается органическими молекулами на низшую свободную π^* -орбиталь). По этой причине анион-радикал нафталина отдает избыточный электрон легче, чем анион-радикал антрацена. Таким образом, нафталид натрия — более сильный восстановитель.

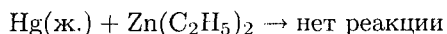
б) В этом случае органическая молекула одна и та же, но заряды отличаются: в $\text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ органическая частица является анион-радикалом, а в $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ — двухзарядным анионом. Практически всегда первый потенциал восстановления нейтральной молекулы менее отрицателен, чем второй (исключение составляют частицы, которые подвергаются сразу двухэлектронному восстановлению, но такие случаи крайне редки). По этой причине двухзарядный анион отдает электрон легче, чем анион-радикал. (Сравните рассматриваемую ситуацию с первым и вторым сродством к электрону атома O, приведенным в табл. 1.7). Таким образом, $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ — более сильный восстановитель. Что касается синтеза $\text{Na}_2[\text{C}_{10}\text{H}_8]$, то в соответствии с потенциалами восстановления необходимо, чтобы натрий присутствовал в избытке, а нафталин — нет. Иначе будет протекать реакция сопропорционирования:



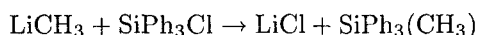
- 15.11 а) Когда металл, в данном случае кальций, смешан с металлоорганическим соединением, в данном случае с диметилртутью, может протекать реакция трансметаллирования. Вспомните, что более электроположительный элемент замещает менее электроположительный; в данном случае Ca более электроположителен, чем ртуть, поэтому возможна следующая реакция:



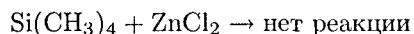
б) И в данном случае потенциально возможна реакция трансметаллирования, так как смешаны металл и металлоорганическое соединение. Однако, поскольку ртуть менее электроположительна, чем цинк, реакция не идет:



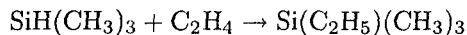
в) Когда смешивают металлоорганическое соединение и галогенид какого-либо элемента, возможна реакция обмена (см. выше ответ к упражнению 15.9,в). Двойное замещение (обмен) возможен, когда используется металлоорганическое соединение более электроположительного металла (в данном случае литий), чем элемент галогенидного соединения (в данном случае кремний). Так как литий значительно более электроположителен, чем кремний, то протекает следующая реакция:



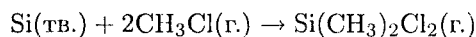
г) Как в пункте в), смешаны металлоорганическое соединение и галогенид. Однако в этом случае металлоорганическое соединение содержит Si, который менее электроположителен, чем элемент в галогениде — Zn. Следовательно, реакция не идет:



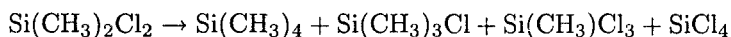
д) В этом случае ни одна из типичных реакций металлоорганических соединений невозможна. Трансметаллирование невозможно, поскольку нет металла. Так как нет галогенида, не может идти реакция обмена. Однако, прежде чем решить, что реакция не идет, обратите внимание, что присутствие связей C—M в молекуле может не влиять на реакционную способность других ее частей. Иными словами, если невозможна реакция с разрывом связей C—Si, следует рассмотреть реакции, которые могут происходить с разрывом связи H—Si. Напомним, что реагенты, содержащие связи Si—H, могут присоединяться по двойной связи в реакциях, называемых гидросилилированием (см. конец разд. 8.12). Платиновая кислота добавляется в реакционную среду как катализатор, поэтому реакция в целом включает только силан и олефин:



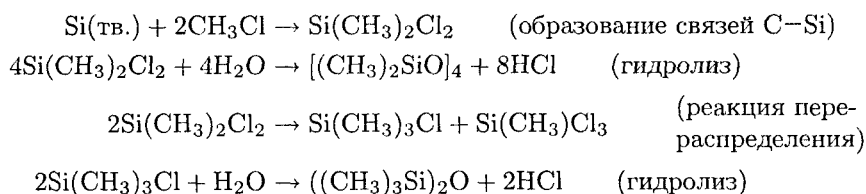
15.12 а) Реакция двух эквивалентов CH_3Cl с кремнием может быть проведена при высокой температуре в присутствии катализатора (обычно используют Cu):



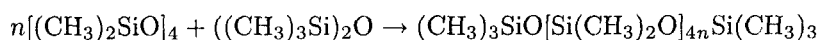
б) Точное соотношение продуктов реакции предсказать трудно, потому что слабые различия в связывании и стерических взаимодействиях влияют на относительную термодинамическую устойчивость различных молекул общего состава $\text{Si}(\text{CH}_3)_x\text{Cl}_{4-x}$ ($x = 0 - 4$). Схема превращения (без уравнивания коэффициентов) такова:



- 15.13** Обычно используют два вида силоксанов: циклические соединения типа $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ с двумя метильными группами и одним атомом кислорода на один атом кремния и нециклические соединения типа $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ с тремя метильными группами и только 1/2 атома кислорода на атом кремния. Эти соединения можно получить следующим образом:



Затем смесь $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$ и $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ подвергают полимеризации, используя в качестве катализатора серную кислоту:



- 15.14** Металлоорганические соединения элементов групп 13 и 14 демонстрируют те же основные закономерности, что и другие соединения этих элементов. А именно: верхним элементам группы присущи только максимальные степени окисления +3 и +4 соответственно и лишь для нижних элементов группы характерны степени окисления +1 и +2 соответственно. Другими словами, металлоорганические соединения бора, алюминия и кремния имеют состав BR_3 , AlR_3 и SiR_4 , соединения состава BR , AlR и SiR_2 неизвестны. С другой стороны, устойчивые металлоорганические производные таллия имеют формулы TlR и TlR_3 , а олово и свинец образуют металлоорганические соединения в двух- и четырехвалентном состоянии — SnR_2 , PbR_2 и SnR_4 , PbR_4 соответственно. Элементы группы 15 As, Sb и Bi демонстрируют аналогичную, но слегка отличающуюся закономерность. Степень окисления +5 найдена в некоторых металлоорганических соединениях As и Sb, таких как $[\text{AsPh}_4]\text{Br}$ и SbPh_5 , но даже для мышьяка наиболее важной является степень окисления +3.

- 15.15** а) Энтальпия связи металл–углерод уменьшается при движении вниз по группе (см. рис. 15.3) подобно энергии связи элемент–водород для элементов *p*-блока (см. рис. 8.11). Напомним, что слабые связи, образуемые тяжелыми элементами из конца групп *p*-блока, объясняют слабым перекрыванием диффузных *s*- и *p*-орбиталей этих очень больших атомов.

б) За одним очень важным исключением, льюисовская кислотность уменьшается сверху вниз по группе. Как обсуждалось выше в пункте а), энтальпии связей уменьшаются при движении вниз вдоль каждой группы, это относится и к энтальпии связи между кислотами и основаниями Льюиса. Исключение составляют элементы второго периода в каждой группе, атомы которых настолько малы, что стерические препятствия могут предотвращать образование прочных ком-

плексов между металлоорганическими кислотами и основаниями Льюиса для элементов второго периода. Например, алкильные соединения алюминия — самые сильные кислоты Льюиса среди металлоорганических соединений элементов группы 13/III. Алкильные соединения бора значительно более слабые кислоты (см. ниже).

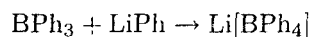
Кислотность по Льюису: $\text{BR}_3 < \text{AlR}_3 > \text{GaR}_3 > \text{InR}_3 > \text{TlR}_3$.

в) Более легкие элементы групп 1 и 2 образуют металлоорганические соединения, которые обладают большей степенью ковалентности по сравнению с их более тяжелыми аналогами. Следовательно, льюисовская основность (т.е. карбанионный характер) металлоорганических соединений этих элементов *увеличивается* при движении вниз по этим группам. Напротив, льюисовская основность металлоорганических соединений элементов группы 12 *уменьшается* вниз по группе от цинка к ртути. Металлоорганические соединения элементов групп 13/III и 14/IV не проявляют льюисовской основности.

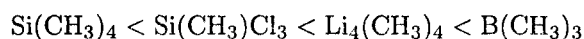
- 15.16 а) Вследствие соотношения прочности связей $\text{C-Si} > \text{C-Pb}$ тетраметилсвинец подвергается термическому разложению (пиролизу) при 300°C быстрее, чем тетраметилсилан.

Скорость термического разложения: $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 > \text{Si}(\text{CH}_3)_4$

б) Тетраметилсилан не проявляет кислотности по Льюису, таким образом, его можно считать слабейшей кислотой из этих четырех соединений. Присутствие трех атомов хлора в $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ делает атом кремния более кислотным, чем в $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, но и это соединение остается довольно слабой кислотой Льюиса. Из двух оставшихся соединений триметилбор обычно относят к слабым кислотам Льюиса, но он сильнее, чем метиллитий. Напомним, что синтез тетрафенилборат-аниона можно рассматривать как перенос сильного основания Ph^- от слабой кислоты Льюиса Li^+ к более сильной кислоте BPh_3 :

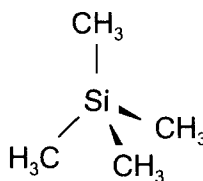
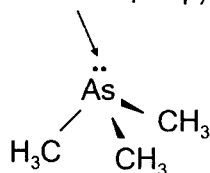


Следовательно, кислотность возрастает в ряду

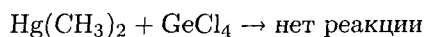
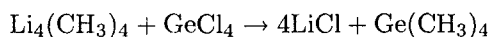


в) Для того чтобы вещество было основанием, оно должно иметь или хотя бы одну неподеленную электронную пару, или относительно слабо удерживаемые связывающие электронные пары (обычно это π -электроны). Тетраметилсилан таковых не имеет, поэтому он вообще не проявляет основных свойств. Напротив, триметиларсин обладает неподеленной парой электронов на центральном атоме As, делающей его основанием Льюиса средней силы.

Неподеленная пара
(основной центр)

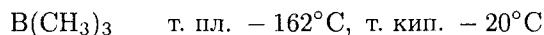


г) Замещение галогенида металлоорганическим соединением — это пример реакции обмена. Нужно вспомнить, что в реакции этого типа более электроположительный элемент соединяется с галогенид-ионом, а менее электроположительный элемент — с органической группой. Метиллитий вытесняет хлорид из тетрахлорида германия, потому что литий более электроположительный, чем германий, а диметилртуть не вытесняет хлорид из тетрахлорида германия, потому что ртуть менее электроположительна, чем германий:



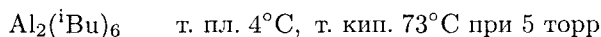
15.17 а) Метиллитий чувствителен и к кислороду, и к влаге, поэтому с ним нельзя работать в открытой посуде. Для работы с растворами таких веществ обычно используют шленковскую аппаратуру, воздухонепроницаемые шприцы, канюли из нержавеющей стали (см. дополнение 15.1). Можно также работать в камере с инертной атмосферой (сухая камера), но это не очень удобно, поскольку такая камера является довольно сложным оборудованием и требует постоянного обслуживания. Сухая камера идеальна для работы с нелетучими, чувствительными к кислороду и влаге веществами.

б) Поскольку это газообразное вещество, воспламеняющееся на воздухе при комнатной температуре (пирофорное), с ним наиболее удобно работать в вакуумной системе. Из всех методов защиты от действия воздуха, рассмотренных в учебнике, вакуумная система обеспечивает лучшую защиту от атмосферы. Однако ее, как правило, невозможно использовать для работы с растворами, так как растворитель и растворенное вещество обычно различаются по летучести (в некоторых случаях растворенное вещество может быть нелетучим).

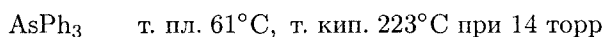


в) Это соединение — пирофорная жидкость, она недостаточно летуча, чтобы переносить ее из сосуда в сосуд, используя вакуумную систему. Для переноса $\text{Al}(\text{iBu})_3$ и других алкильных производных алюминия из одного сосуда в другой используют шленковскую аппаратуру, воздухонепроницаемые шприцы, канюли из нержавеющей стали. Подобные методы работы в инертной атмосфере используют и для работы

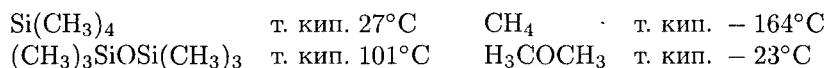
с этими веществами в промышленных масштабах: “колбы” могут быть размером с железнодорожную цистерну.



г) Трифениларсин не чувствителен к кислороду или воде, так что с ним можно работать в открытой посуде. Если его нужно добавить к чувствительной к воздуху реакционной смеси, то можно взвесить его на воздухе, поместить в пробирку Шленка и затем продуть ее инертным газом. После этого можно добавить чувствительное к воздуху жидкое соединение или раствор с помощью канюли.

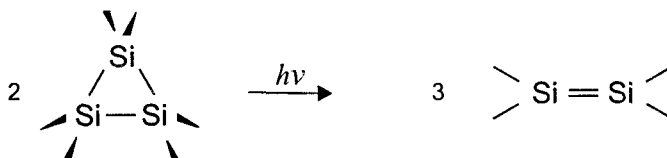


д) Гексаметилдисилоксан — это жидкость, которая нечувствительна к действию кислорода или воды. С ним можно работать в открытой посуде. Так как он относительно летуч (т. кип. 101°C), его можно добавлять в чувствительную к воздуху реакционную смесь любым методом работы в инертной атмосфере, включая вакуумную систему. Для оценки относительной летучести можно сопоставить следующие данные:



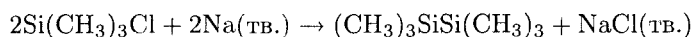
15.18 Как обсуждалось в разд. 15.13, полоса поглощения в ближнем УФ указывает на относительно небольшой интервал энергий ВЗМО–НСМО, что свидетельствует о делокализованной низкой по энергии вакантной орбитали. Напомним, что ненасыщенные углеводороды, например нафталин, которые также имеют небольшой интервал ВЗМО–НСМО, восстанавливаются натрием с образованием анион-радикалов (см. упражнение 15.10). Следует отметить, что такое поведение циклических силанов резко отличается от поведения их углеродных аналогов — циклогексана и замещенных циклогексанов, которые не поглощают в ближнем УФ. Способность $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_{12}$ образовывать устойчивый анион $[\text{Si}_6(\text{CH}_3)_{12}]^-$ при действии металлического натрия также резко отличается от поведения циклогексана, который не реагирует с натрием.

15.19 Как обсуждалось в разд. 15.13, дисилены могут образовываться при фотохимическом разрыве двух одинарных связей Si–Si в циклическом трисилане:

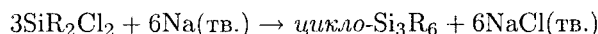


Особенно важно использовать очень объемные группы R, чтобы дисилены не могли димеризоваться или полимеризоваться. Теперь нужно

предложить метод синтеза циклического трисилана с объемными заместителями, исходя из SiR_2Cl_2 . Удобный и общий путь образования одинарных связей элемент—элемент для элементов *p*-блока состоит в восстановлении галогенида этого элемента щелочным металлом или другим сильным восстановителем. Например, $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$ может быть получен при взаимодействии $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ с натрием по следующей реакции:



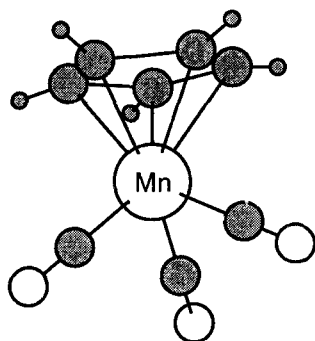
Аналогичным путем можно получить требуемое циклическое соединение:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Опишите три основных метода получения металлоорганических соединений элементов главных групп.
- 2 Дайте названия и химические формулы для а) ковалентного металлоорганического соединения, содержащего метильные группы и имеющего меньше восьми валентных электронов вокруг центрального атома; б) ковалентного металлоорганического соединения, содержащего фенильные группы и имеющего больше восьми валентных электронов вокруг центрального атома; в) ионного металлоорганического соединения, содержащего метильные группы.
- 3 Напишите схемы синтеза в виде уравнений химических реакций для получения KCH_3 , $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$, $\text{Li}[\text{AlEt}_4]$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ и AsHPh_2 .
- 4 Какие сложности могут возникнуть при получении высокочистого $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ в присутствии примесей льюисовских кислот?
- 5 Приведите пример возможной реакции трансметаллирования с участием ртутьсодержащего металлоорганического соединения. Не пользуйтесь примерами, взятыми из учебника.
- 6 Сравните строение веществ с эмпирическими формулами $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, укажите различия.
- 7 Напишите уравнения реакций для трех различных путей получения одинарных связей кремний—углерод. Подсказка: можно также обратиться к гл. 8.
- 8 Центральный фрагмент алкенов плоский. Более того, барьер вращения вокруг двойной связи углерод—углерод очень высок (т. е. процесс *цис-транс*-изомеризации медленный). Напротив, дисилаэлены, дигермаэлены и дистаннаэлены неплоские. Объясните это различие.
- 9 Предложите способ получения важного лиганда $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$, исходя из AsCl_3 и других реактивов по вашему выбору.
- 10 Сравните методы получения катионов $\text{As}(\text{CH}_3)_4^+$ и AsPh_4^+ , укажите различия. Почему для их получения необходимы разные методы?

16 МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ d - И f -БЛОКОВ



Структура трикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)марганца(I) (атомы кислорода карбонильных лигандов — белые кружочки). Эта молекула содержит два типа лигандов, часто встречающихся в металлоорганических соединениях: π -кислоты (лиганды CO) и ненасыщенные органические молекулы или молекулярные фрагменты, которые подают свои π -электроны атому металла (лиганд η^5 -C₅H₅).

ВОПРОСЫ

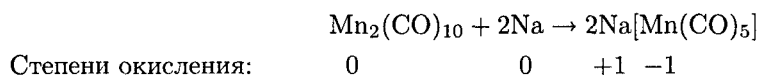
В16.1 Атом Mo (группа 6) имеет шесть валентных электронов, а каждый лиганд CO является двухэлектронным донором. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Mo в этом соединении было бы равно $6 + 7 \cdot (2) = 20$. Так как металлоорганические соединения с числом электронов более 18 на центральном атоме неустойчивы, Mo(CO)₇, вероятно, не существует. Соединение Mo(CO)₆ с 18 валентными электронами очень устойчиво. Заметим, что в гл. 16 авторы не всегда пишут формулы металлоорганических соединений в квадратных скобках. В соответствии с правилами номенклатуры неорганических соединений, все комплексные соединения нужно записывать в квадратных скобках. Тем не менее, авторы следуют общим неформальным правилам: нейтральные металлоорганические соединения нередко записываются без квадратных скобок, в то время как катионные или анионные металлоорганические комплексные соединения всегда записываются в скобках.

В16.2 Лиганды СО являются нейтральными двухэлектронными донорами, так что их степень окисления равна 0. Лиганду пентагаптоциклопентадиенил приписывают степень окисления -1 . Комплекс в целом нейтрален, поэтому сумма степеней окисления лигандов ($-1 + 0 + 0 = -1$) должна быть равна по величине степени окисления металла, но иметь противоположный знак. Следовательно, степень окисления кобальта в этом соединении $+1$.

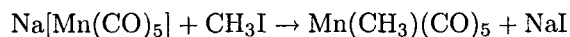
В16.3 Полосы валентных колебаний СО при 1857 см^{-1} и 1897 см^{-1} лежат ниже по частоте, чем типичные полосы концевых лигандов СО (для концевых лигандов СО $\nu(\text{CO}) > 1900\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 16.2)). Следовательно, это соединение, вероятно, содержит только мостиковые лиганды СО. Наличие двух полос предполагает, что мостиковые лиганды СО, скорее всего, неколлинеарны, поскольку иначе наблюдалась бы только одна полоса (см. рис. 16.5).

В16.4 Поскольку это высокозамещенный комплекс, нужно учитывать влияние стерических затруднений. Это особенно важно в данном случае, поскольку два рассматриваемых лиганда очень близки по электронным свойствам. Конический угол для $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ составляет 118° , а для $\text{P}(\text{tBu})_3$ — 182° (см. табл. 16.6). Следовательно, из-за меньшего размера предпочтительнее $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

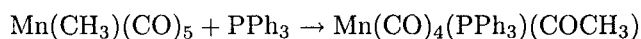
В16.5 Следует рассмотреть реакции карбонильных комплексов, которые обсуждались в разд. 16.6. Если использовать $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ как источник марганца, можно провести восстановительное расщепление связи $\text{Mn}-\text{Mn}$ действием металлического натрия, при этом образуется $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$:

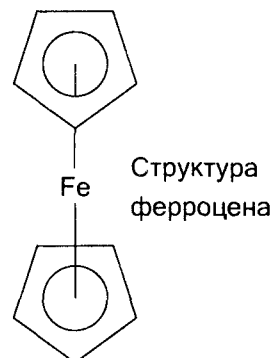
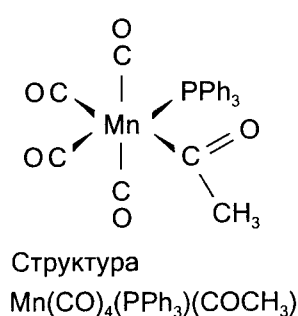


Анионный карбонильный комплекс относительно хороший нуклеофил. При взаимодействии с CH_3I он замещает I^- , образуя $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$ (иногда записывают как $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$):



Многие алкилзамещенные карбонилы металлов подвергаются реакциям миграционного внедрения, когда обрабатываются основными лигандами. Алкильная группа (в данном случае метильная) переходит с атома Mn на соседний атом C лиганда СО, оставляя свободное координационное место для атаки входящей группы (в данном случае PPh_3):



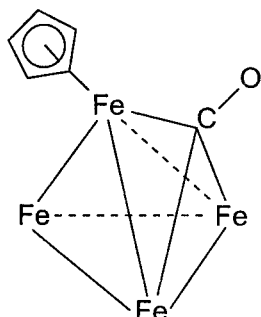


В16.6 Нейтральный ферроцен (показан выше) содержит 18 валентных электронов (8 от атома Fe и 10 от двух лигандов Cp). Диаграмма МО для ферроцена показана на рис. 16.11. Восемнадцать электронов заполняют МО до второй a_1' -орбитали включительно. Поскольку эта орбиталь является ВЗМО, окисление ферроцена приводит к удалению с нее электрона и образованию 17-электронного $[\text{FeCp}_2]^+$. Если бы эта орбиталь была связывающей, удаление электрона с нее привело бы к ослаблению связей Fe–C. Если бы эта орбиталь была разрыхляющей, то удаление электрона с нее привело бы к упрочнению связей Fe–C. Однако эта орбиталь практически несвязывающая (см. рис. 16.11). Следовательно, окисление FeCp_2 до $[\text{FeCp}_2]^+$ не вносит существенных изменений в порядок связей Fe–C и их длину.

В16.7 В вопросе указаны четыре важных характеристики рассматриваемого вещества. Прежде всего, тот факт, что соединение интенсивно окрашено, предполагает наличие связей металл–металл. Во-вторых, состав можно использовать для определения числа кластерных валентных электронов, по которому предсказывают тип кластера (т. е. какой полиэдр он образует).

Fe_4	$4 \cdot 8 = 32$	валентных электрона
Cr_4	$4 \cdot 5 = 20$	
$(\text{CO})_4$	$4 \cdot 2 = \underline{8}$	
Всего	60	валентных электронов $\Rightarrow$
		$\Rightarrow$ тетраэдрический кластер

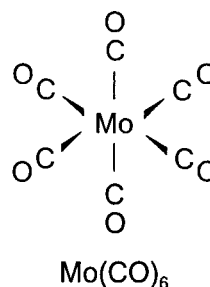
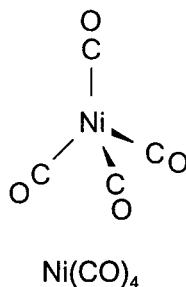
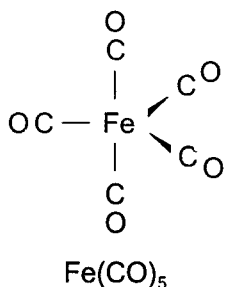
В-третьих, присутствие только одной линии в спектре ЯМР ^1H предполагает, что все лиганды Cr эквивалентны и η^5 -координированы. Наконец, единственное валентное колебание CO при 1640 см^{-1} указывает, что лиганды CO являются трижды связанными мостиками (см. рис. 16.5) и что они образуют относительно высокосимметричную структуру (иначе было бы большее число полос, см. табл. 16.5). Вероятная структура для $\text{Fe}_4\text{Cr}_4(\text{CO})_4$ показана ниже, для наглядности показан только один лиганд Cr и только одна мостиковая трижды связанная группа CO.



Тетраэдрический каркас кластера Fe_4 содержит шесть эквивалентных по длине связей $\text{Fe}-\text{Fe}$. Показаны только один лиганд $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ и один трижды связанный мостик CO . Около каждого атома Fe располагается лиганд Cp , а над каждой из четырех треугольных граней тетраэдра Fe_4 размещается трижды связанный мостиковый лиганд CO .

УПРАЖНЕНИЯ

- 16.1 а) Названия карбониллов металлов начинаются с числа лигандов CO , затем указывают число и тип атомов металла, а также их степень окисления. Следовательно, название $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — пентакарбонилжелезо(0). Как сказано в разд. 16.5, карбонилы металлов обычно имеют достаточно простые симметричные структуры, что соответствует расположению лигандов CO на максимальном удалении друг от друга. В этом случае есть аналогия между атомом Fe с пятью лигандами CO и атомом с пятью связывающими парами валентных электронов, подобно атому P в PF_5 . Таким образом, структура $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — тригональная бипирамида, как и PF_5 (см. рисунок).
- б) Название этого комплекса — тетракарбонилникель(0). В этом случае можно провести аналогию между атомом Ni с четырьмя лигандами CO и атомом с четырьмя связывающими парами валентных электронов, как у атома C в CH_4 . Следовательно, структура $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — тетраэдр, как показано ниже.
- в) Название этого комплекса — гексакарбонилмолибден(0). В этом случае аналогия между атомом Mo с шестью лигандами CO и атомом с шестью связывающими парами валентных электронов, как у атома S в SF_6 . Таким образом, структура $\text{Mo}(\text{CO})_6$ — октаэдр, как показано ниже.

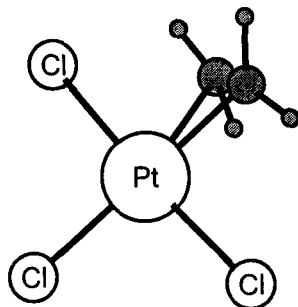
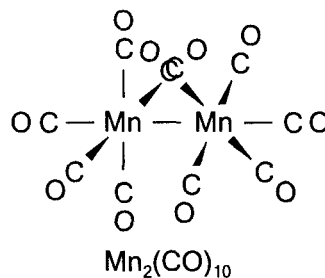
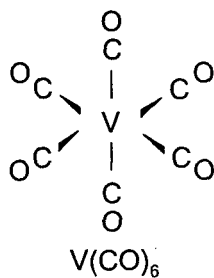


- г) Название этого *бизерного* (т.е. с двумя атомами металла) комплекса — декакарбонилдимарганец(0). Его структура состоит из двух квадратно-пирамидальных фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$, соединенных связью

Mn—Mn. Фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_5$ повернуты относительно друг друга. Геометрическое окружение каждого атома Mn — октаэдр, а комплекс в целом обладает симметрией D_{4d} , а не O_h . Его строение показано ниже.

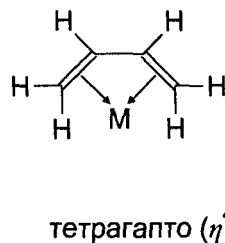
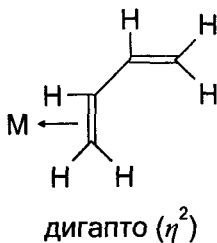
д) Название комплекса — гексакарбонилванадий(0). Как и $\text{Mo}(\text{CO})_6$, он имеет октаэдрическое строение (см. рисунок).

е) Название этого комплекса с лигандами двух типов — трихлоро(этилен)платинат(II) или трихлоро(этилен)платинат(1-). Следует повторить правила номенклатуры для комплексов металлов: в названии сначала указываются лиганды-анионы, а затем нейтральные молекулы, в формуле последовательность обратная. Координационное окружение иона пластины — плоский квадрат, что типично для d^8 -ионов металлов четвертого и пятого периодов; строение комплекса показано ниже.



Структура $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$. Координационное окружение Pt — плоский квадрат, хотя комплексный анион в целом неплоский (этиленовый лиганд расположен перпендикулярно плоскости PtCl_3). Благодаря дативной связи этилен—Pt длина связи C=C в комплексе (1,375 Å) немного больше, чем в этилене (1,337 Å).

16.2



16.3

а) Тетрафтороборат-анион имеет заряд -1 , поэтому комплекс железа должен иметь заряд $+1$. Поскольку лиганд цикlopентадиенил обычно рассматривают как анион с зарядом -1 , степень окисления железа равна $+3$.

- б) Комплекс незаряжен, каждый карбонильный лиганд также нейтрален, степень окисления железа равна 0.
 в) Комплекс имеет заряд -2 . Так как карбонильные лиганды нейтральны, то степень окисления железа равна -2 .
 г) Комплекс незаряжен, так как карбонильные лиганды нейтральны, то степень окисления кобальта равна 0.

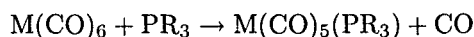
16.4 $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Атом Fe (группа 8) имеет восемь валентных электронов, каждый лиганд CO — двухэлектронный донор. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Fe в этом соединении равно $8 + 5 \cdot (2) = 18$.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$. Атом Ni (группа 10) имеет десять валентных электронов, каждый лиганд CO — двухэлектронный донор. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Ni в этом соединении равно $10 + 4 \cdot (2) = 18$.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$. Атом Mo (группа 6) имеет шесть валентных электронов, каждый лиганд CO — двухэлектронный донор. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Mo в этом соединении равно $6 + 6 \cdot (2) = 18$.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Атом Mn (группа 7) имеет семь валентных электронов, каждый лиганд CO — двухэлектронный донор. Полиядерные карбонилы металлов обычно содержат связи металл–металл, и это соединение не является исключением. За счет связи Mn–Mn каждый атом марганца обобществляет дополнительный валентный электрон. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Mn в этом соединении равно $7 + 5 \cdot (2) + 1 = 18$.

$\text{V}(\text{CO})_6$. Атом ванадия (группа 5) имеет пять валентных электронов, каждый лиганд CO — донор двух электронов. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме V в этом соединении равно $5 + 6 \cdot (2) = 17$. Этот октаэдрический комплекс отклоняется от правила 18 электронов, поэтому он более реакционноспособен, чем первые три карбонила металлов и подвергается быстрым реакциям замещения лигандов. Например, соотношение $\text{скорость}(\text{V})/\text{скорость}(\text{Cr})$ для следующей реакции составляет $\sim 10^{10}$:



Нейтральный $\text{V}(\text{CO})_6$ легко восстанавливается до $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ — 18-электронного комплексного аниона. Он также *очень* интенсивно окрашен, в отличие от $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$, которые или бесцветны, или очень слабо окрашены.

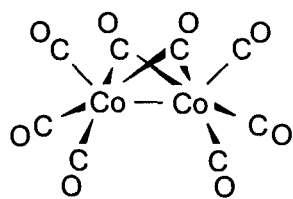
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$. Атом Pt (10-я группа) имеет десять валентных электронов, каждый атом Cl является одноэлектронным донором, этилен — двухэлектронный донор, и один электрон нужно добавить из-за заряда комплекса -1 . Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Pt в комплексе равно $10 + 3 \cdot (1) + 2 + 1 = 16$. Этот комплекс отклоняется от правила 18 электронов, как и многие четырехкоординатные комплексы d^8 -ионов металлов четвертого и пятого периодов

(см. разд. 16.1). Из-за отсутствия двух электронов (из 18) эти комплексы подвергаются лигандному замещению по ассоциативному механизму (т. е. с образованием пятикоординатного 18-электронного интермедиата).

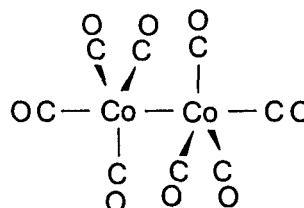
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$. Атом Fe имеет восемь валентных электронов, каждый лиганд η^5 -циклопентадиенил является донором пяти электронов, и один электрон нужно отнять из-за заряда комплекса +1. Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Fe в соединении составляет $8 + 2 \cdot (5) - 1 = 17$. Как и в случае $\text{V}(\text{CO})_6$, отклонение от правила 18 электронов обуславливает легкое одноэлектронное восстановление этого соединения (т. е. оно является сильным окислителем).

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$. Атом Fe имеет восемь валентных электронов, каждый карбонильный лиганд является донором двух электронов, и два электрона нужно добавить из-за заряда комплекса -2 . Следовательно, общее число валентных электронов на атоме Fe в комплексе составляет $8 + 4 \cdot (2) + 2 = 18$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Каждый атом Co (группа 9) имеет девять валентных электронов, каждый карбонил — двухэлектронный донор. Связь Co—Co каждому атому Co позволяет обобществить дополнительный валентный электрон. Следовательно, общее число валентных электронов на два атома Co составляет $2 \cdot (9) + 8 \cdot (2) + 2 = 36$, т. е. каждый атом Co подчиняется правилу 18 электронов. В твердом состоянии это соединение имеет два мостиковых лиганда CO и шесть концевых, но в растворе оно имеет только концевые лиганды CO, как показано ниже:



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
в твердом состоянии



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
в растворе

16.5 Как обсуждается в разд. 16.4, два основных метода получения простых карбонилы металлов следующие: 1) прямое взаимодействие тонкоизмельченного металла с CO, 2) восстановление соли металла в присутствии CO под давлением. В качестве примеров ниже приведены реакции получения гексакарбонилмолибдена(0) и октакарбонилдикобальта(0). Другие примеры даны в учебнике.

Ni	10 валентных электронов
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	5
2 Ni—Ni	2
$\frac{1}{3}(2\text{CO})$	$\frac{4}{3}$
Всего	$18\frac{1}{3}$

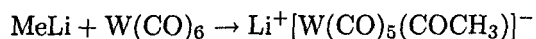
Следовательно, атомы Ni в данном случае не подчиняются правилу 18 электронов. Отклонение от этого правила типично для циклопентадиенильных комплексов элементов правой части *d*-блока. Например, устойчивый комплекс $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ является 19-электронным соединением.

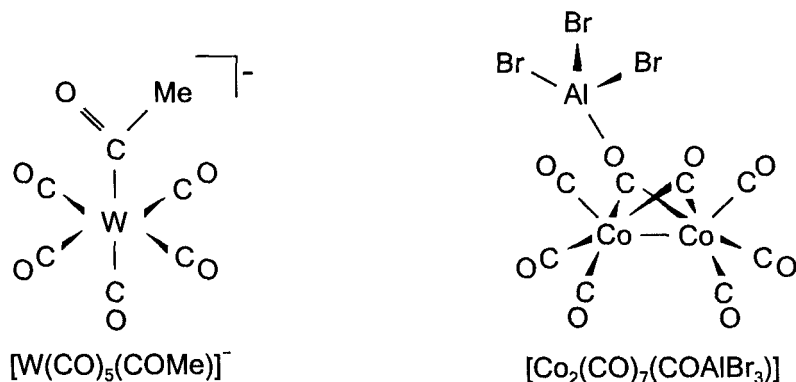
16.9 Комплекс вольфрама содержит 18 электронов и подвергается замещению по диссоциативному механизму. Лимитирующая стадия включает разрыв относительно прочной связи W—CO. Напротив, 16-электронный комплекс иридия претерпевает лигандное замещение по ассоциативному механизму, который не включает разрыв связи Ir—CO в активированном комплексе. Соответственно, $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ подвергается более быстрому обмену с ^{13}CO , чем $\text{W}(\text{CO})_6$.

16.10 а) Комплекс $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ должен быть более основным. Анион, имеющий больший отрицательный заряд, при прочих равных условиях обладает большим сродством к катиону. В данном случае комплексы содержат одни и те же лиганды и обладают одинаковыми структурами (тетраэдр), и электронными конфигурациями (d^{10}). Более подробное объяснение см. в разд. 16.6, *д* «Основность металла».

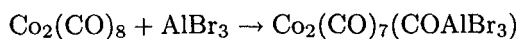
б) Комплекс рения более основной. При прочих равных условиях энтальпия связи M—H больше для металла шестого периода, чем для металла четвертого периода, находящегося в той же группе. В данном случае комплексы содержат одни и те же лиганды, обладают одинаковыми структурами (тригональная бипирамида), а у атомов металла одна степень окисления (–1). Следует вспомнить, что в *d*-блоке энтальпии связей M—M, M—H, M—R увеличиваются сверху вниз по группе. Для элементов *p*-блока характерна прямо противоположная закономерность.

16.11 а) Метильный карбанион CH_3^- — сильный нуклеофил. В этой реакции он атакует электрофильный атом углерода одного из шести карбонильных лигандов, образуя лиганд ацетил:

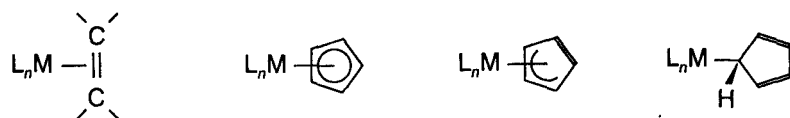




б) Трибромид алюминия — сильный электрофил, он образует комплекс с атомом кислорода мостикового карбонильного лиганда (атомы кислорода мостиковых карбонильных групп более основные, чем атомы кислорода концевых групп, так как мостиковый карбонил получает электроны от двух атомов металла, а не от одного). Уравнение реакции имеет следующий вид (строение продукта показано выше):



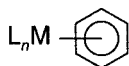
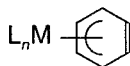
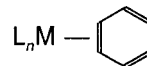
16.12 а) Этилен координируется к металлам *d*-блока только одним способом, используя свои π -электроны для образования σ -связи металл–этилен (возможна также и существенная обратная передача электронной плотности (дативная связь), если этилен имеет электроноакцепторные заместители; см. разд. 16.7). Следовательно, этилен всегда η^2 -лиганд, как показано ниже.



Комплекс C_2H_4 Комплекс η^5 -Cr Комплекс η^3 -Cr Комплекс η^1 -Cr

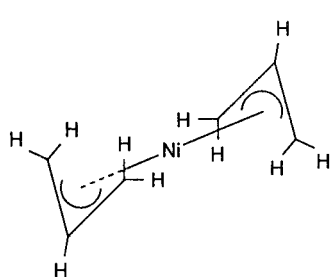
б) Циклопентадиенил как лиганд очень разнообразен: он может быть пятиэлектронным донором (η^5), трехэлектронным донором (η^3) подобно простым аллильным лигандам (см. структуру 8) и одноэлектронным донором (η^1) подобно простым алкильным и арильным лигандам (см. структуру 7). Эти три способа координации показаны выше (см. разд. 16.8).

в) Бензол как лиганд также разнообразен, он может образовывать η^6 -, η^4 - и η^2 -комплексы. В таких комплексах лиганды выступают как шести-, четырех- и двухэлектронные доноры соответственно. Три разных способа координации показаны ниже.

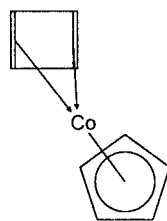
Комплекс
 $\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6$ Комплекс
 $\eta^4 - \text{C}_6\text{H}_6$ Комплекс
 $\eta^2 - \text{C}_6\text{H}_6$

г) Бутадиен может образовывать и η^4 -, и η^2 -комплексы, в которых он выступает как четырех- и двухэлектронный донор соответственно. Изображение η^4 -комплекса бутадиена приведено в разд. 16.7,ж. Комплекс η^2 -бутадиена похож на η^2 -комплекс этилена, за исключением того что одна из двух двойных связей $\text{C}=\text{C}$ остается некоординированной.

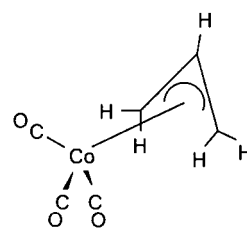
д) Циклооктатетраен содержит четыре двойные связи $\text{C}=\text{C}$, которые могут координироваться к металлам *d*-блока (или *f*-блока) в любых комбинациях. Таким образом, *цикло*- C_8H_8 может быть восьмиэлектронным донором (η^8 , см. табл. 16.1), шестиэлектронным донором (η^6), четырехэлектронным донором (η^4 , см. структуры 50, 51, 52, 54 и рис. 16.13,б) и двухэлектронным донором (η^2) подобно этилену, за исключением того что три из четырех двойных связей $\text{C}=\text{C}$ остаются некоординированными.



Бис(аллил)никель(0)



(Циклобутадиен)CpCo

(Аллил)трикарбонил
кобальт(0)

- 16.13 а) Структура бис(аллил)никеля(0) показана выше. Аллильные лиганды плоские, каждый является трехэлектронным донором, поэтому число валентных электронов вокруг атома Ni (группа 10) равно $10 + 2 \cdot (3) = 16$. Комплексы, содержащие 16 валентных электронов, очень характерны для элементов групп 9 и 10, особенно для Rh^+ , Ir^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} (все они имеют электронную конфигурацию d^8).
- б) Структура комплекса показана выше. Так как лиганд $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4$ — четырехэлектронный донор, а $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ — пятиэлектронный донор, число валентных электронов вокруг атома Co (группа 9) равно $9 + 4 + 5 = 18$.
- в) Структура комплекса, показана выше. Число валентных электронов для атома кобальта определяется следующим образом:

Co	9 валентных электронов
$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	3
3 CO	6
Всего	18 электронов

16.14 а) Поскольку $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ является пятиэлектронным донором, такие соединения образуют только те металлы, которые имеют 8 валентных электронов, т. е. металлы группы 8: Fe, Ru и Os.

б) Бинарные карбонилы металлов четвертого периода — $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (см. табл. 16.2). Только комплексы Mn и Co димерные.

в) Из перечня нейтральных бинарных карбониллов, приведенного выше в пункте б), видно, что к таким элементам относятся V, Cr, Fe и Ni соответственно.

г) Элементы середины *d*-блока наиболее склонны подчиняться правилу 18 электронов. Это группы хрома (Cr, Mo, W), марганца (Mn, Tc, Re) и железа (Fe, Ru, Os).

16.15 а) Атом W (группа 6) имеет шесть валентных электронов, лиганд $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ — шестиэлектронный донор, каждая карбонильная группа выступает двухэлектронным донором. Следовательно, с учетом правила 18 электронов, $n = 3$:

$$18 = 6 + 6 + 2n$$

б) Атом Rh (группа 9) имеет девять валентных электронов, лиганд $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ — пятиэлектронный донор, каждая карбонильная группа выступает двухэлектронным донором. Следовательно, для выполнения правила 18 электронов необходимо $n = 2$:

$$18 = 9 + 5 + 2n$$

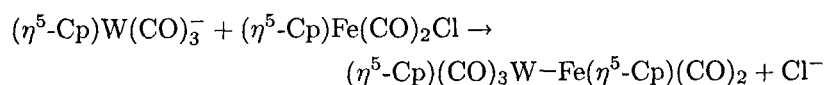
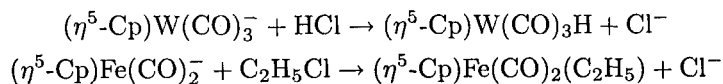
в) Этот комплекс может быть линейным (т. е. Ru—Ru—Ru) с двумя связями Ru—Ru или треугольным с тремя связями Ru—Ru. Для линейного комплекса правило 18 электронов для двух концевых атомов Ru (группа 8) не выполняется независимо от значения n :

$$\text{при любом } n, \quad 18 \neq 8 + 1(\text{для связи Ru—Ru}) + 2n$$

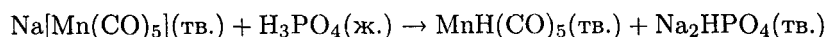
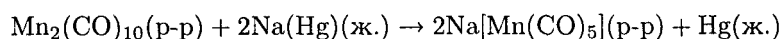
Следовательно, комплекс должен быть треугольным кластером с двумя связями Ru—Ru на каждый атом Ru. Таким образом, $m = 4$, $n = 3m = 12$, т. е. комплекс имеет состав $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$:

$$18 = 8 + 2(\text{для двух связей Ru—Ru}) + 2m$$

16.16 Анионы карбониллов металлов являются основаниями Льюиса и могут вытеснять более слабые основания из их комплексов с кислотами Льюиса, такими как H^+ , R^+ и L_nM^+ . Можно привести следующие примеры:

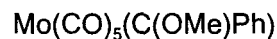
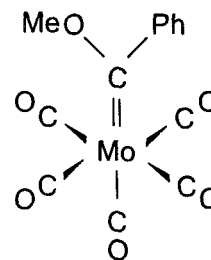
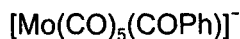
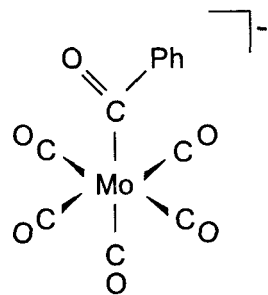
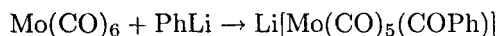


- 16.17** Наиболее общий способ получения карбонилгидридов металлов — это протонирование анионов карбониллов металлов. В этом случае требуемый продукт дает протонирование $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$. Анион можно получить восстановительным расщеплением $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ под действием металлического натрия. Так как натрий является твердым веществом и нерастворим в обычных растворителях, например ТГФ, как правило, используют жидкую амальгаму натрия (сплав натрия со ртутью). Смесь двух жидких фаз, т. е. раствор $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в ТГФ и $\text{Na}(\text{Hg})$, реагирует быстрее, чем смесь раствора в ТГФ и твердого натрия:

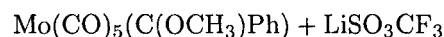
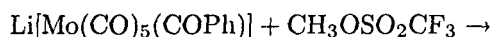


Два твердых продукта второй реакции легко разделить сублимацией, так как $\text{MnH}(\text{CO})_5$ подобно многим карбонилам металлов и карбонилгидридам металлов является летучим соединением. Используется именно фосфорная кислота, поскольку она не действует как окислитель (анионы карбониллов металлов неустойчивы к окислению).

- 16.18** Продукт первой реакции содержит лиганд $-\text{C}(=\text{O})\text{Ph}$, образующийся при нуклеофильной атаке Ph^- на атом С одного из карбонильных лигандов:

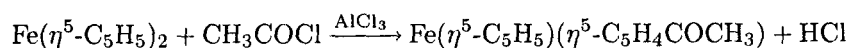


В этом анионе наиболее основные свойства проявляет ацильный атом кислорода, поэтому именно его атакует метилирующий агент $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$:



Конечный продукт представляет собой карбеновый (алкилиденовый) комплекс. Поскольку карбеновый атом С имеет кислородсодержащий заместитель, это пример карбена Фишера (см. разд. 16.7).

- 16.19** а) Две полосы колебаний СО в триметилфосфиновом комплексе ниже по частоте (на 100 см^{-1} или более), чем соответствующие полосы трифторфосфинового комплекса. Причина в том, что PMe_3 преимущественно σ -донорный лиганд, в то время как PF_3 преимущественно π -кислотный лиганд (по электронному строению PF_3 наиболее похож на СО). Лиганды СО в $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ вынуждены конкурировать с PF_3 за электроны атома Мо для образования дативной связи. Следовательно, в комплексе $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ обратная подача электронов от атома Мо на лиганды СО осуществляется в меньшей степени, чем в $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_3$. В результате связи Мо–С в $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ становятся слабее, чем в $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_3$, однако связи С–О в $\text{Mo}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ становятся прочнее, чем в $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_3$, а более прочная связь имеет более высокие частоты валентных колебаний.
- б) Две полосы колебаний СО в Cr^* -комплексе несколько ниже по частотам, чем соответствующие полосы Cr -комплекса. Напомним, что лиганд Cr^* — это $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$. Он является более сильным донорным лигандом, чем Cr , благодаря индуктивному эффекту пяти метильных групп. В результате электронная плотность на атоме Мп в Cr^* -комплексе больше, чем в Cr -комплексе, следовательно, в Cr^* -комплексе степень подачи электронной плотности на лиганды СО больше, чем в Cr -комплексе. Как объяснялось выше в пункте а), усиление дативной связи приводит к уменьшению частоты валентных колебаний СО.
- 16.20** Диаграмма МО для металлоценов приведена на рис. 16.11. Число валентных электронов в этих двух комплексах отличается на единицу: RhCr_2 имеет 19 электронов, тогда как RuCr_2 — 18 электронов. Молекулярные орбитали рутеноцена заполнены до почти несвязывающей a'_1 -орбитали (см. рис. 16.12). Его электронная конфигурация (начиная с e'_2 -орбиталей) — $(e'_2)^4(a'_1)^2$. Родоцен со своим лишним электроном имеет конфигурацию $(e'_2)^4(a'_1)^2(e'_1)^1$. Так как e'_1 -орбиталь разрыхляющая, связи $\text{Rh}-\text{C}$ в родоцене длиннее, чем связи $\text{Ru}-\text{C}$ в рутеноцене (см. табл. 16.10, сравните длины связей $\text{Fe}-\text{C}$ и $\text{Co}-\text{C}$ в FeCr_2 и CoCr_2 , которые равны 2,6 Å и 2,12 Å соответственно; эти комплексы изоэлектронны RuCr_2 и RhCr_2). Следовательно, из этих двух комплексов более устойчив рутеноцен.
- 16.21** Кольца Cr в циклопентадиенильных комплексах по свойствам подобны простым ароматическим соединениям типа бензола и вступают в типичные реакции ароматических соединений, например реакции алкилирования и ацилирования по Фриделю–Крафтсу. Если обработать ферроцен ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия(III) как катализатора, получается требуемое соединение:

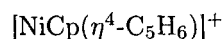


16.22 Симметризованные орбитали двух заслоненных колец C_5H_5 в металлочене приведены на рис. 16.12. Как показано на этом рисунке и в приложении 3, d_{z^2} -орбиталь металла имеет A'_1 -симметрию и может образовывать молекулярные орбитали с данной симметризованной орбиталью. Из приложения 3 видно, что s -орбиталь металла также относится к типу симметрии A'_1 , поэтому она также может участвовать в образовании a'_1 -МО вместе с d_{z^2} -орбиталью и симметризованной орбиталью лигандов. Следовательно, из этих трех орбиталей можно построить три молекулярные a'_1 -орбитали. На рис. 16.11 показаны энергии трех молекулярных a'_1 -орбиталей: одна из них — наиболее устойчивая орбиталь в металлочене, участвующая в связи металл–лиганд; вторая почти несвязывающая (это ВЗМО в $FeCr_2$); третья — относительно высокая по энергии разрыхляющая орбиталь.

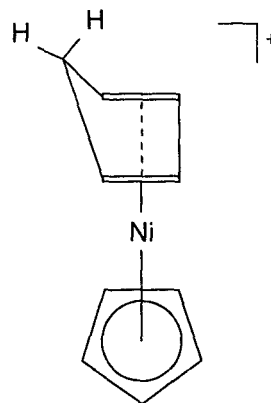
16.23 Протонирование железа в $FeCr_2$ не меняет число его валентных электронов: и $FeCr_2$, и $[FeCr_2H]^+$ являются 18-электронными комплексами:

$FeCr_2$			$[FeCr_2H]^+$		
Fe	8	валентных электронов	Fe	8	валентных электронов
2 Cr	10	электронов	2 Cr	10	электронов
	—		H	1	электрон
			заряд +1	<u>-1</u>	электрон
Всего	18	электронов		18	электронов

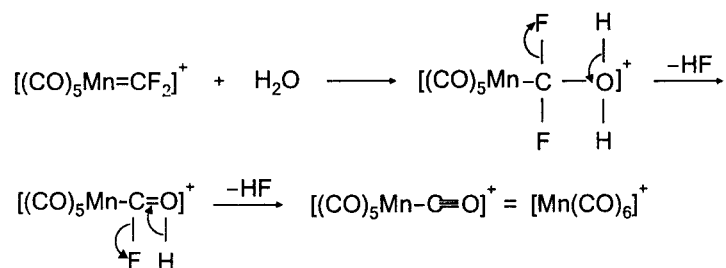
Так как $NiCr_2$ является 20-электронным комплексом, гипотетическая протонированная частица $[NiCr_2H]^+$ также была бы 20-электронным комплексом. С другой стороны, протонирование $NiCr_2$ по углеродному атому лиганда Cr дает 18-электронный комплекс $[NiCr(\eta^4-C_5H_6)]^+$. Следовательно, причина того, что комплекс никеля протонируется по атому углерода, в большей устойчивости (18 электронов) образующегося продукта:



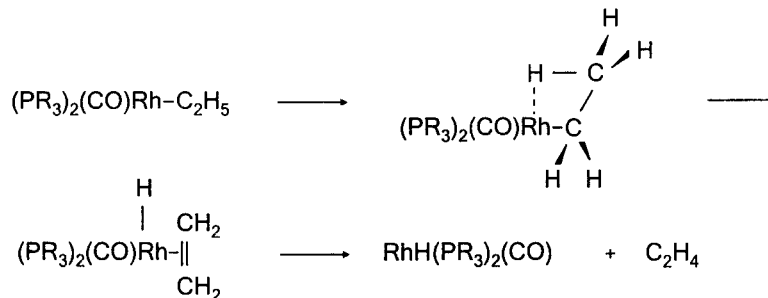
Ni	10	валентных электронов
Cr	5	электронов
$\eta^4-C_5H_6$	4	электрона
заряд +1	<u>-1</u>	электрон
Всего	18	электронов



- 16.24 а) Лиганд карбен $=CF_2$ по электронным характеристикам подобен карбенам Фишера (см. разд. 16.7). Электроотрицательные атомы F открывают атом углерода для нуклеофильной атаки, в данном случае молекулой воды. Комплекс $[(CO)_5Mn(CF_2(OH_2))]^+$ может затем высвободить два эквивалента HF, как показано в приведенной ниже схеме реакции:

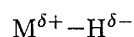


- б) Это пример реакции β -элиминирования водорода, которая обсуждается в начале разд. 16.7. Полагают, что эта реакция протекает через образование циклического интермедиата, включающего (3с-2е)-взаимодействие M–H–C, как показано в приведенной ниже схеме реакции:



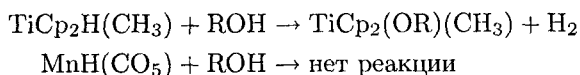
- 16.25 а) Лиганд циклопентадиенил образует очень устойчивые комплексы с металлами групп 6 – 8. Он также может давать устойчивые комплексы с металлами групп 3 и 4 (например, $TiCr_2Cl_2$), однако во многих случаях возникает нежелательная побочная реакция активации одной из связей C–H лиганда. Такой пример обсуждается в разд. 16.9: попытки получить $TiCr_2$ приводили к образованию димера, который представляет собой структуру 55.

- б) В гидридных комплексах элементов групп 3 и 4 связь M–H поляризована следующим образом:



Напротив, в комплексных гидридах элементов групп 6 – 8 связи M–H поляризованы противоположным образом, т. е. атом H несет частичный положительный заряд. Эта разница помогает объяснить тот факт, что гидридные комплексы металлов начала *d*-блока реагируют с такими

слабыми кислотами Брэнстеда, как спирты, в то время как гидридные комплексы металлов групп 6 – 8 не реагируют с ними:



в) Металлоорганические гидридные комплексы металлов начала *d*-блока редко подчиняются правилу 18 электронов. Хорошим примером является комплекс титана из пункта б): $\text{TiCr}_2\text{H}(\text{CH}_3)$ имеет 16 валентных электронов. Другой пример — 14-электронный комплекс $\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{H}$. Напротив, все устойчивые гидридные комплексы металлов групп 6 – 8 имеют 18 валентных электронов.

16.26 а) В соответствии с табл. 16.11, октаэдрические кластеры M_6 имеют 86 кластерных валентных электронов (КВЭ), а тригонально-призматические кластеры M_6 — 90 КВЭ.

б) Нет. Как сказано в разд. 16.10, связывание в малых кластерах можно объяснить с помощью локальных (M-M и M-L) связывающих электронных пар и правила 18 электронов, но связывание в октаэдрических M_6 и более крупных кластерах таким способом объяснить нельзя.

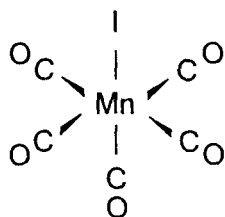
в) Комплекс железа имеет 86 КВЭ, а комплекс кобальта — 90 КВЭ (см. расчеты ниже). Следовательно, комплекс железа, вероятно, содержит октаэдрический кластер Fe_6 , а комплекс кобальта — тригонально-призматический кластер Co_6 .

6 Fe	$6 \cdot 8 = 48$ электронов	6 Co	$6 \cdot 9 = 54$ электрона
C	4	C	4
16 CO	$16 \cdot 2 = 32$	15 CO	$15 \cdot 2 = 30$
заряд 2–	2	заряд 2–	2
Всего	86 электронов		90 электронов

16.27 а) Изолобальные группы имеют одинаковый набор (число и форма) валентных орбиталей и одно и то же число электронов на них. Группа CH имеет три sp^3 -гибридные орбитали, каждая из которых содержит по одному электрону. Группа SiCH_3 имеет три подобные орбитали, заполненные аналогичным образом, так что она изолобальна с CH и могла бы заместить ее в $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$, образуя $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{SiCH}_3$. Напротив, группы OCH_3 и $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ не изолобальны CH . Они содержат соответственно три и две sp^3 -орбитали с двумя электронами на каждой из них.

б) Группа $\text{Mn}(\text{CO})_5$ имеет единственную орбиталь σ -типа, которая содержит один электрон. Атом иода изолобален этому фрагменту, так как он тоже имеет σ -орбиталь с одним электроном. Следовательно, можно ожидать, что соединение $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ будет достаточно устойчиво. Напротив, группы CH_2 и CCH_3 не изолобальны $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Группа CH_2 имеет или дважды заселенную σ -орбиталь и свободную p -орбиталь, или по одному электрону на σ -орбитали и p -орбитали. Группа CCH_3 имеет

три полузаселенных σ -орбитали (отметим, что она изолобальна SiCH_3).

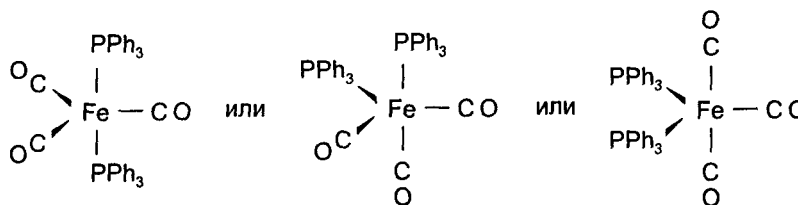


$\text{Mn(CO)}_5\text{I}$ — устойчивый комплекс.

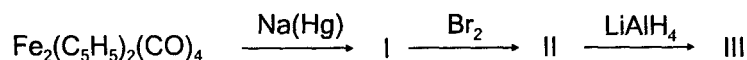
- 16.28 Если скоростьюопределяющей стадией реакции замещения является разрыв одной из связей металл–металл в кластере, кластер кобальта продемонстрирует более быстрый обмен. Причина в том, что в d -блоке прочность связи металл–металл увеличивается сверху вниз по группе. Следовательно, связи Co–Co слабее, чем связи Ir–Ir , все остальные параметры этих кластеров (геометрия, тип лигандов) одинаковы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Металлы в низших степенях окисления обычно сильные восстановители. Приведите пример комплекса металла в нулевой степени окисления, который является хорошим окислителем.
2. Чему равно n в а) RhH(CO)_n , б) $\text{W(C}_6\text{H}_6\text{)(CO)}_n$, в) $\text{Ni(CO)}_n(\text{PPh}_3)_2$, г) $\text{Tc}_2(\text{CO})_n$?
3. Какова вероятная структура соединения с эмпирической формулой Fe(CO)_4 , если считать, что оно подчиняется правилу 18 электронов?
4. Определите, какие $3d$ -металлы M образуют следующие 18-электронные комплексы: а) $M(\eta^4\text{-1,3-бутадиен})(\text{CO})_2$; б) $M(\eta^4\text{-1,3-бутадиен})(\text{CO})_3$; в) $M(\text{CO})_3(\text{NO})_2$; г) $M(\eta^4\text{-циклобутадиен})(\text{C}_6\text{H}_6)$; д) $M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$.
5. Как можно установить строение $\text{Fe(CO)}_3(\text{PPh}_3)_2$ по данным ИК спектроскопии?

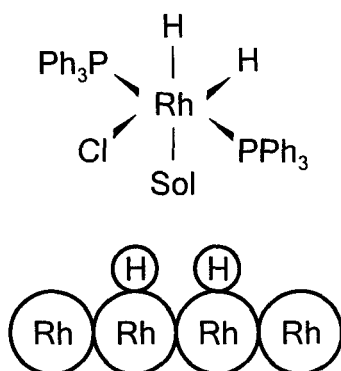


6. Соединение $\text{Re(CH}_3\text{)(CO)}_5$ реагирует с PPh_3 в бензольном растворе. Кроме фосфиновых лигандов продукт содержит еще шесть атомов углерода. Нарисуйте структуру продукта.
7. Нарисуйте структуры комплексов I, II и III:



- 8 Соединение $\text{Mo}_2\text{H}_2(\text{CO})_8$ имеет симметрию D_{2h} и подчиняется правилу 18 электронов. Содержит ли этот комплекс связь металл–металл? Если содержит, то определите, является ли она одинарной, двойной, тройной или четверной связью.
- 9 Ацильный комплекс металла (т.е. комплекс, содержащий группу $\text{M}-\text{C}(\text{O})\text{R}$) легче протонируется, чем карбонил металла или органический кетон. Предложите объяснение.
- 10 Используя изолобальные аналогии, определите n в а) $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}_n$, б) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{CH}_n$, в) $\text{Co}_3\text{FeH}(\text{CO})_n$.

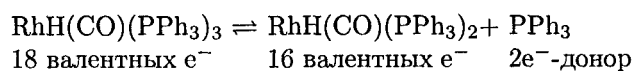
17 КАТАЛИЗ



Существует много химических параллелей между гомогенным и гетерогенным катализом, вопреки различной терминологии, используемой для их описания, и различным физическим методам, используемым при их исследовании. Например, и растворимые комплексы родия, и металлический родий реагируют с водородом. В случае растворимого комплекса реакцию называют окислительным присоединением, а в случае металлического родия реакцию называют хемосорбцией. Однако в обоих случаях образуется реакционноспособная связь Rh–H.

ВОПРОСЫ

- В17.1** Соединение $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ — 18-электронный комплекс, который до того как войти в каталитический цикл, должен терять фосфиновый лиганд:



Координационно ненасыщенный комплекс $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ может присоединять алкен, который должен подвергнуться гидроформилированию. При добавлении фосфина приведенное выше равновесие сдвигается влево, в результате концентрация каталитически активного 16-электронного комплекса понижается. Таким образом, можно предсказать, что скорость гидроформилирования при добавлении фосфина должна уменьшаться.

- В17.2** Нагревание оксида алюминия до 900°C приводит к полному удалению с его поверхности гидроксильных групп. Следовательно, в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после нагревания до 900°C присутствуют только центры льюисовской кислотности. В ИК спектре такого образца после обработки парами пиридина появятся полосы поглощения около 1465 см^{-1} . Полосы поглощения при 1540 см^{-1} исчезнут, потому что они обусловлены пиридином,

связанным водородными связями с поверхностью, а в дегидроксилированном оксиде алюминия поверхностные OH^- -группы отсутствуют.

В17.3 Аналог цеолита ZSM-5, состоящий из чистого кремнезема, должен содержать группы $\text{Si}-\text{OH}$, которые относятся к умеренным кислотам Брёнстеда, в то же время отсутствуют сильнокислотные группы $\text{Al}-\text{OH}_2$, найденные в алюмосиликатах (см. разд. 17.5,б «Кислотные и основные центры на поверхности»). Только очень сильные кислоты Брёнстеда, такие как группы $\text{Al}-\text{OH}_2$ в алюмосиликатах, могут протонировать алкены с образованием карбкатионов, которые являются необходимыми интермедиатами в процессе алкилирования бензола. Следовательно, аналог ZSM-5 из чистого SiO_2 не относится к активным катализаторам реакции алкилирования бензола.



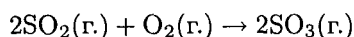
УПРАЖНЕНИЯ

- 17.1** а) Это пример настоящего катализа. Образование этана ($\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) имеет очень высокий активационный барьер. Присутствие платины значительно ускоряет реакцию. Кроме того, платина остается без изменений после многих циклов процесса. Таким образом, выполняются два критерия для катализатора: вещество увеличивает скорость реакции, но само при этом не расходуется.
- б) После воздействия электрического дугового разряда газовая смесь полностью превращается в воду. Однако этот процесс не относится к катализу. Дуга обеспечивает энергию активации для инициирования реакции. Когда она начинается, теплоты реакции достаточно для поддержания реакции. Энергия активации реакции *не понижается* за счет добавленного вещества, значит в данном случае катализ отсутствует.
- в) Эти процессы также не относятся к каталитическим. Литий и азот оба расходуются при образовании Li_3N , которое протекает с заметной скоростью даже при комнатной температуре. Вода и Li_3N быстро реагируют при комнатной температуре с образованием NH_3 и LiOH . Как и при образовании нитрида лития, расходуются оба вещества. Так как обе реакции имеют достаточно низкие энергии активации, катализ не требуется.

- 17.2 а) Это определение различно для гомогенного и гетерогенного катализа. Однако в обоих случаях этот термин обозначает одно и то же, а именно: *количество* продукта, образующегося за единицу времени на единицу *количества* катализатора. В гомогенном катализе частота оборотов реакции — это скорость образования продукта, выраженная в моль/(л · с), деленная на используемую концентрацию катализатора в моль/л; единица измерения для частоты оборотов с⁻¹. В гетерогенном катализе под частотой оборотов обычно понимают количество продукта, образующегося в единицу времени (в моль/с), деленное на число молей присутствующего катализатора. И в этом случае частота оборотов реакции имеет размерность с⁻¹. Поскольку моль тонкодисперсного гетерогенного катализатора более активен, чем моль того же катализатора с малой площадью поверхности, частоту оборотов иногда задают как количество продукта, образующегося в единицу времени, деленное на площадь поверхности катализатора. В этом случае размерность частоты оборотов реакции моль/(с · см²). Частоту оборотов для промышленных гетерогенных катализаторов часто выражают как скорость на грамм катализатора.
- б) Селективность показывает количественное соотношение требуемого продукта и побочных продуктов реакции. В отличие от ферментов (см. гл. 19), искусственно полученные катализаторы редко имеют селективность 100%. В результате химии часто сталкиваются со сложной проблемой разделения различных продуктов. Такие методы разделения, как дистилляция, дробная кристаллизация или хроматография, обычно дороги и всегда требуют много времени. Кроме того, образование побочных продуктов — это потеря исходных материалов. Напомним, что даже в промышленных масштабах иногда используют дорогой родиевый катализатор гидроформилирования вместо относительно недорогого кобальтового катализатора, потому что родиевый катализатор более селективен (см. разд. 17.4).
- в) Катализатор — это вещество, которое увеличивает скорость реакции, но само при этом не расходуется (см. самое начало гл. 17). Это не означает, что катализатор, добавленный в реакционную смесь, остается неизменным в процессе реакции. Нередко добавляемое вещество является *прекурсором* (*предшественником*) катализатора и в условиях реакции преобразуется в активную каталитическую частицу.
- г) Каталитический цикл — это последовательность химических реакций (каждая из них включает катализатор), в результате которой исходные реагенты превращаются в конечные продукты. Она называется циклом, потому что каталитические частицы, принимающие участие в первой стадии, регенерируются на последней стадии. Отметим, что понятия “первая” и “последняя” стадии могут утратить свое значение после начала цикла.
- д) В тех случаях, когда гетерогенный катализатор не может оставаться тонкодисперсным чистым веществом с большой поверхностью в условиях проведения реакции, он может быть нанесен на материал подлож-

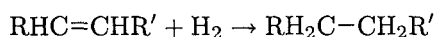
ки, в качестве которой часто используют керамику типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или силикагеля. В некоторых случаях используемая подложка достаточно инертна и служит только для сохранения дисперсности катализатора. В других случаях подложка сильно взаимодействует с катализатором и может влиять на скорость и селективность реакции.

17.3 а) Уравнение реакции окисления SO_2 имеет следующий вид:



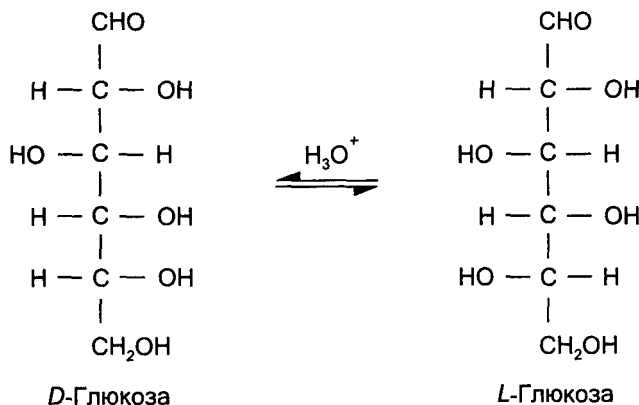
Все эти вещества, как и катализатор NO , являются газами. Так как все они присутствуют в одной фазе, эта реакция — пример гомогенного катализа (см. разд. 17.1).

б) В этом случае уравнение реакции имеет вид



Реагенты и продукты находятся в жидкой фазе (водород растворен в жидком масле), но катализатор — твердое вещество. Следовательно, это пример гетерогенного катализа.

в) Катализатором рацемизации D -глюкозы является HCl (точнее H_3O^+), который присутствует в той же водной фазе, что и D -глюкоза. Так как субстрат и катализатор находятся в одной фазе, это пример гомогенного катализа.



17.4 а) Катализатор не влияет на свободную энергию (ΔG) реакции, он влияет только на свободную энергию активации ($\Delta G^\ddagger$). Термодинамически невыгодная реакция (с положительным значением ΔG) не приведет к значительному количеству продуктов без подвода внешней энергии в виде света или электрического тока. Например, если $\Delta G \approx +17$ кДж/моль, то $K_{\text{равн}} \approx 10^{-3}$. Следовательно, не стоит пытаться разработать катализатор для расщепления воды на кислород и водород, потому что вода — термодинамически устойчивое соединение (т.е. устойчивое по отношению к распаду на простые вещества; $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237$ кДж/моль).

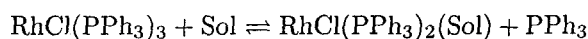
б) Как и в пункте а), попытки катализировать разложение очень устойчивого соединения на составляющие его простые вещества станут напрасной тратой времени.



в) Это очень подходящая реакция для поиска катализатора, эффективного при 80°C. Аммиак — устойчивое соединение по отношению к азоту и водороду. Кроме того, его промышленное производство чрезвычайно важно, так как аммиак используется во многих видах удобрений. Для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ΔG° составляет только $-16,5 \text{ кДж/моль}$ (см. табл. 8.6). Высокая температура ($\sim 400^\circ\text{C}$), необходимая для синтеза аммиака, делает ΔG менее отрицательным и понижает выход. Эффективный *низкотемпературный* синтез аммиака из азота и водорода, который можно было бы осуществить в больших масштабах, обогатил бы и изобретателя, и производителя.

г) Реакция $\text{RHC}=\text{CHR}' + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{R}'$ имеет отрицательное значение ΔG° (см. разд. 17.4,а). Следовательно, имело бы смысл искать катализатор для гидрирования растительного масла. Однако уже известно много гомогенных и гетерогенных катализаторов гидрирования олефинов, включая такие, которые работают при низкой температуре (т.е. при $\sim 80^\circ\text{C}$), поэтому процесс можно легко наладить по уже существующей технологии.

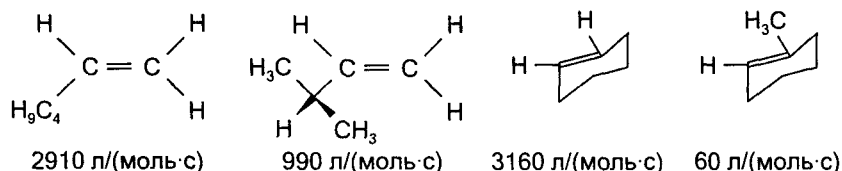
- 17.5** Каталитический цикл для гомогенного гидрирования алкенов с катализатором Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ показан в цикле 17.2. Обратите внимание на основной путь. Каталитической частицей, участвующей в цикле, является не $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, а $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{Sol})$ (Sol — молекула растворителя), образующаяся в следующем равновесии:



Следовательно, добавление PPh_3 сдвигает это равновесие влево, уменьшая концентрацию активных каталитических частиц. Отметим, что это единственная реакция, на которую влияет добавление PPh_3 , поскольку в других стадиях свободный PPh_3 не участвует.

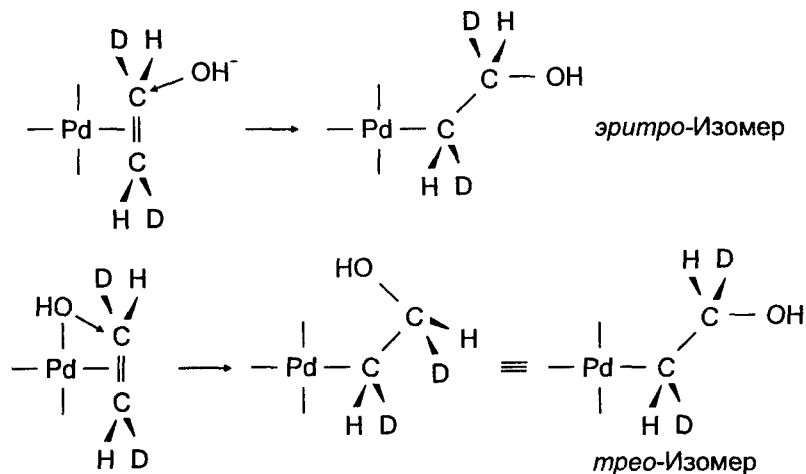
- 17.6** Данные показывают, что скорость гидрирования выше для гексена, чем для *цис*-4-метил-2-пентена (соотношение $2910/990 = 3$). Скорость также выше для циклогексена, чем для 1-метилциклогексена (соотношение $3160/60 = 53$). В обоих случаях алкен, который гидрируется медленнее, имеет более высокую степень замещения и поэтому стерически более требователен: гексен — это монозамещенный алкен, тогда как *цис*-4-метил-2-пентен — дизамещенный; циклогексен — дизамещенный алкен, а 1-метилциклогексен — тризамещенный алкен. В соответствии с каталитическим циклом для гидрирования, показанным в цикле 17.2, различные алкены могут влиять на равновесие $(\text{б}) \rightleftharpoons (\text{в})$ или на реакцию $(\text{в}) \rightarrow (\text{г})$. Стерически более требовательные алкены могут приводить к 1) меньшей равновесной концентрации (в)

(RhClH_2L_2 (алкен)) или 2) меньшей скорости превращения (ϵ) в (α) (RhClHL_2 (алкил)(Sol)). Так как реакция (ϵ) $\rightarrow$ (α) является скоростью-определяющей стадией для гидрирования с участием $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, оба эффекта уменьшают скорость гидрирования.

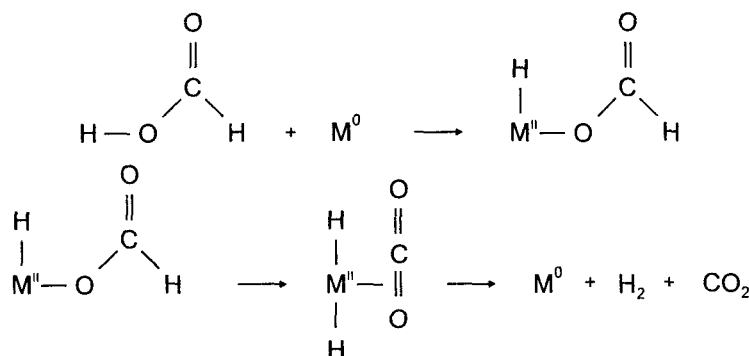


17.7 Поскольку соединение (ϵ) обнаружено при условиях катализа, его образование должно быть быстрее, чем его превращение в продукты. Иначе не происходило бы его накопление в спектрально фиксируемых количествах. Следовательно, превращение (ϵ) в $\text{CoH}(\text{CO})_4$ должно быть скоростью-определяющей стадией процесса без добавления $\text{P}(\text{nBu})_3$. При добавлении $\text{P}(\text{nBu})_3$ ни соединение (ϵ), ни его фосфинзамещенный аналог $\text{Co}(\text{C}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{nBu})_3)$ не наблюдаются; это означает, что скорость их образования меньше, чем скорость их превращения в продукты. Таким образом, при добавлении $\text{P}(\text{nBu})_3$ скоростью-определяющей стадией процесса становится образование или (α), или (ϵ), или их фосфиновых производных.

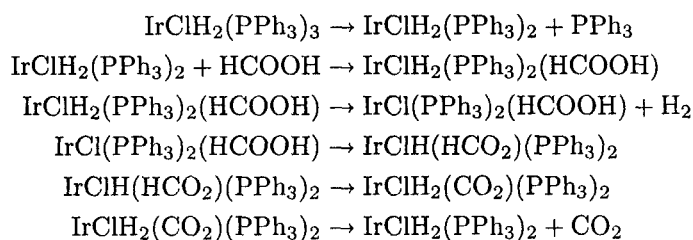
17.8 Два β -гидроксиэтильных комплекса, которые получаются в результате атаки свободного или координированного иона OH^- на координированный *транс*-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, показаны ниже. В случае атаки координированным OH^- показаны два вида молекулы одного и того же продукта, отличающиеся свободным вращением на 180° вокруг связи C—C. Видно, что два продукта являются стереохимическими изомерами, а именно *эритро*- и *трео*-изомер. Например, если образуется только *эритро*-изомер, можно уверенно говорить, что в ходе реакции олефин подвергается атаке свободного иона OH^- .



- 17.9 Муравьиная кислота разлагается в результате следующей последовательности реакций: окислительное присоединение связи O–H, гидридное β -элиминирование, восстановительное элиминирование H_2 и отщепление CO_2 , как показано ниже в общем виде для координационно ненасыщенного комплекса металла M^0 (восстановительное элиминирование H_2 и отщепление CO_2 объединены в одну последнюю стадию).



Иридиевый комплекс $\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3$, содержащий Ir(III), шестикординачный и имеет 18 электронов, поэтому он не может координировать муравьиную кислоту без предварительного отщепления фосфинового лиганда и не может подвергаться окислительному присоединению муравьиной кислоты без восстановительного удаления двух других анионных лигандов (два гидридных лиганда). Возможный механизм каталитического действия $\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ таков:



- 17.10 Проблема с титаном ясно сформулирована в упражнении. Титан реагирует с N_2 , образуя *устойчивый* нитрид. Если устойчивость каталитического интермедиата слишком велика, он образуется, но не превращается в продукты. На рис. 17.1 дано схематическое представление об энергетике каталитического цикла. Образованию нитрида титана соответствует глубокая впадина (серая линия). Эффективный каталитический цикл должен иметь относительно гладкую кривую свободной энергии без глубоких минимумов и высоких максимумов.
- 17.11 а) Замещение Si(IV) на Al(III) в решетке оксида кремния приводит к нарушению зарядового баланса (каждое замещение Al/Si приводит к нехватке одного положительного заряда). Для компенсации зарядового дисбаланса на каждое замещение Al/Si с решеткой алюмосиликата

ассоциируется внешний ион H^+ , как показано на схеме, сопровождающей решение вопроса 17.3. Группы $Al-OH_2$ намного более сильные кислоты, чем группы $Si-OH$.

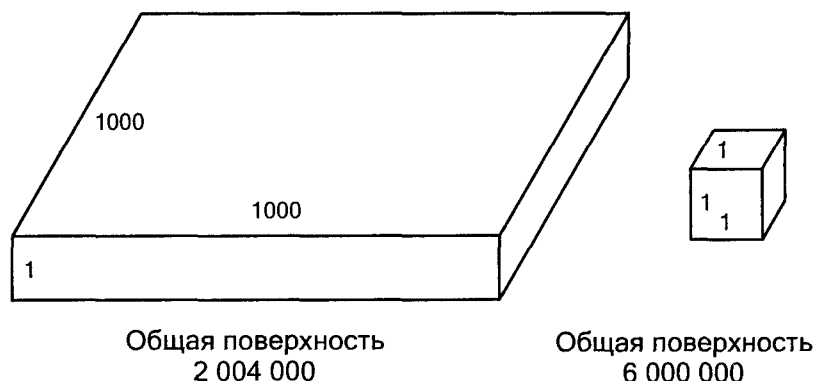
б) Другие катионы с зарядом $+3$ приведут к такому же зарядовому дисбалансу, как и при замещении $Si(IV)$ на $Al(III)$. Это могут быть ионы $Sc(III)$, $Cr(III)$, $Fe(III)$ и $Ga(III)$.

17.12 а) Как обсуждалось в примере 17.2, $\gamma-Al_2O_3$, который не был нагрет выше $150^\circ C$, полностью сохраняет гидроксильные группы. Это означает, что все поверхностные ионы $Al(III)$ четырехкоординированные и поэтому не проявляют существенной льюисовской кислотности. С другой стороны, $\gamma-Al_2O_3$ полностью теряет гидроксильные группы при нагревании до $900^\circ C$. Поверхность такого оксида алюминия содержит трехкоординированные сильнокислотные $Al(III)$, как показано на схеме 7.

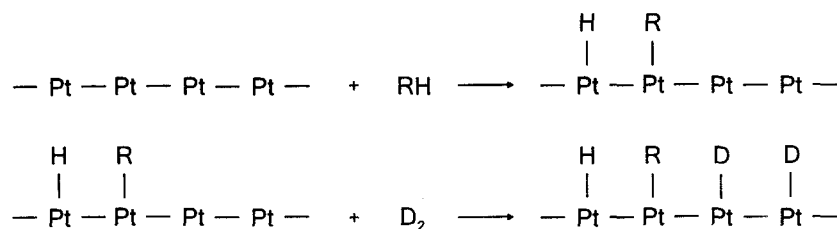
б) В то время как алюмосиликаты являются сильными кислотами Брэнстеда (см. решение упражнения 17.11), ни силикагель, ни $\gamma-Al_2O_3$ к ним не относятся. Группы $Si-OH$, находящиеся на поверхности силикагеля, проявляют умеренные свойства кислот Брэнстеда (по кислотности примерно как уксусная кислота; см. разд. «Гетерогенные кислотно-основные реакции» в гл. 5). Группы $Al-OH$, находящиеся на поверхности $\gamma-Al_2O_3$, являются слабыми кислотами Брэнстеда. Они слабее, чем группы $Si-OH$, потому что заряд $Al(III)$ меньше заряда $Si(IV)$. Напомним, что для акваионов заряд металла напрямую связан с брэнстедовской кислотностью иона (см. разд. 5.3). Например, кислотность $Fe(H_2O)_6^{3+}$ на шесть порядков выше, чем кислотность $Fe(H_2O)_6^{2+}$.

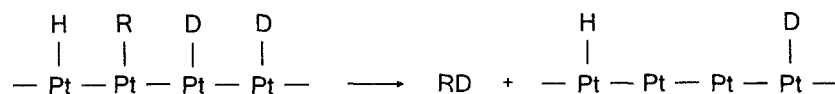
в) Как видно из схематического изображения на рис. 17.5, строение силикагеля нерегулярное: каналы и полости широко варьируются по размерам. Напротив, структура цеолита “Тета-1” (рис. 17.6) имеет каналы и полости определенного размера. Цеолит “Тета-1” — метастабильное кристаллическое вещество с регулярной структурой. Силикагель — метастабильное аморфное твердое вещество.

17.13 Как обсуждалось в разд. 17.5, в гетерогенном катализе требуются особые меры для гарантии, что реагенты достигают контакта с каталитическими центрами. Для данного количества катализатора, чем больше площадь его поверхности, тем больше число каталитических центров. Тонкая платино-родиевая фольга не может иметь столь большой поверхности, как равное количество мелких частиц, равномерно распределенных на поверхности керамической подложки. На рисунке схематично показана «фольга» катализатора, которая в 1000 раз больше в двух измерениях, чем в третьем (т.е. толщина равна 1; отметим, что рисунок не имеет масштаба). Если это же количество катализатора превратить в кубики с ребром равным 1, то площадь поверхности увеличится почти в три раза.

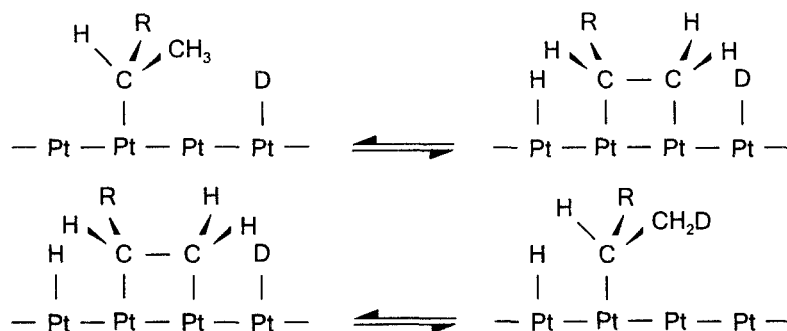


- 17.14** Некоторые катализаторы, например цеолиты, имеют каналы и полости определенного размера и формы (см. разд. 10.14). Как было найдено, распределение продуктов может изменяться при переходе от одного цеолита к другому с иными размерами каналов и полостей. Существует два объяснения этого факта (см. разд. 17.7). Первое состоит в том, что продукты определенного размера диффундируют через решетку цеолита быстрее, чем другие. Остающиеся продукты с большим временем удерживания могут изомеризоваться в продукты, которые диффундируют быстрее. В соответствии с этой точкой зрения, все определяется относительной скоростью диффузии продукта, *который уже образовался*. Другая, преобладающая в настоящее время точка зрения состоит в том, что размеры и форма каналов и полостей позволяют образовываться в первую очередь только определенным продуктам.
- 17.15** Нужно объяснить *два* факта. Первый: этильные группы дейтерируются прежде метильных групп. Второй: одна этильная группа дейтерируется полностью, прежде чем начинается дейтерирование другой. Начнем с рассмотрения первого факта. Механизм дейтериевого обмена, вероятно, связан с обратимостью последних двух реакций на рис. 17.11, где показана схема механизма гидрирования олефинов при действии D_2 . Стадии, необходимые для замещения водорода дейтерием в алканах, показаны ниже, они включают диссоциативную хемосорбцию связи $R-H$, диссоциативную хемосорбцию D_2 и отщепление $R-D$. Этот цикл может повторяться много раз с одной и той же молекула алкана до полного замещения водорода дейтерием.

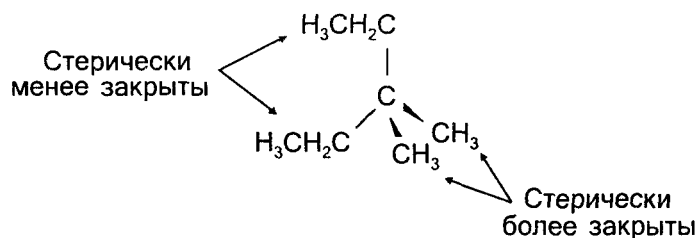




Поскольку группы $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ дейтерируется прежде групп $-\text{CH}_3$, можно предположить, что диссоциативная хемосорбция связи $\text{C}-\text{H}$ из группы $-\text{CH}_2$ происходит быстрее, чем диссоциативная хемосорбция связи $\text{C}-\text{H}$ из группы $-\text{CH}_3$. Второй факт можно объяснить с помощью механизма быстрого дейтериевого обмена метильных групп в хемосорбированной группе $-\text{CHR}(\text{CH}_3)$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$), он показан на схеме внизу. Механизм включает последовательное применение равновесия, представленного на рис. 17.11. Если это равновесие устанавливается быстрее, чем происходит диссоциация алкана с поверхности металла, метильные группы должны полностью дейтерироваться, прежде чем происходит диссоциация.

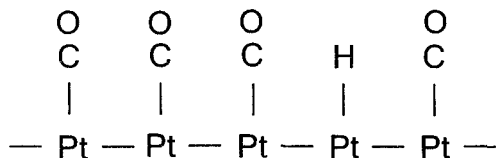


Другая возможность, не показанная на этой схеме, состоит в том, что концевые группы $-\text{CH}_3$ подвергаются более быстрой диссоциативной хемосорбции, чем стерически более закрытые внутренние группы $-\text{CH}_3$.



- 17.16** Восстановление иона водорода до H_2 , вероятно, включает образование поверхностных гидридных частиц, подобных изображенной на рисунке на с. 239 данной книги. Отщепление посредством восстановительного элиминирования завершает каталитический цикл. Согласно табл. 17.4, платина имеет высокую склонность к хемосорбции не только водорода, но и CO . Если поверхность платины покрывается хемосорбированными молекулами CO , то число каталитических центров, доступных для вос-

становления H^+ , станет существенно меньше, и скорость образования H_2 снизится.

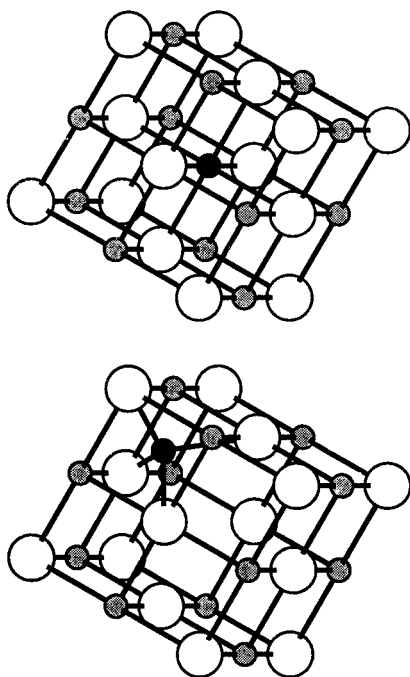


КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Объясните разницу между катализатором и прекурсором катализатора.
- 2 Объясните тот факт, что требуется добавление стехиометрического количества ингибитора (по отношению к катализатору) для существенного уменьшения каталитической активности, но малые количества промотора могут в ряде случаев существенно повышать каталитическую активность.
- 3 Объясните следующее утверждение. Если можно выделить комплекс металла из каталитической смеси и охарактеризовать его структуру, то, скорее всего, он не является каталитическим интермедиатом.
- 4 Предложите механизм для каталитического получения пропионовой кислоты из этанола на родиевом катализаторе.
- 5 При очень высоких давлениях скорость гидроформилирования алкенов с катализатором $\text{HCo}(\text{CO})_4$ снижается с увеличением давления. Объясните этот факт.
- 6 Покажите, как можно изомеризовать 1-бутен в 2-бутен в присутствии каталитических количеств $\text{HCo}(\text{CO})_4$.
- 7 Когда комплекс $\text{RhH}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_4$ нагревают в растворе в присутствии D_2 , водородные атомы фенильных групп в *ortho*-положении обмениваются с дейтерием, образуя продукт $\text{RhD}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{D}_2)_3)_4$. Напишите каталитический механизм для этой реакции.
- 8 Предложите механизм катализируемого $\text{Pd}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_4$ присоединения HCN к алкенам, как показано в следующем примере (реакции такого типа используются при производстве нейлона):

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$$
- 9 Приведите как можно больше параллелей между гомогенными и гетерогенными процессами гидрирования алкенов. Укажите типы реакций, которые похожи химически для гомогенных и гетерогенных реакций, но имеют разные названия.
- 10 При «деалюминировании» некоторых цеолитов (разд. 10.14) можно получить гетерогенные катализаторы, которые приближаются по составу к SiO_2 , но сохраняют строение цеолита. Какое промышленное применение могут иметь такие вещества? Ответ объясните.

18 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ



Все твердые тела содержат дефекты, которые влияют на их свойства, например на механическую прочность и электропроводность. На верхнем рисунке показана идеальная структура AgCl без дефектов (ионы Cl^- — большие белые кружки). Все ионы Ag^+ , включая показанный черным цветом, находятся в октаэдрических пустотах, образуемых ионами Cl^- . В реальном образце AgCl некоторые ионы Ag^+ попадают не в октаэдрические пустоты, а в тетраэдрические, как это показано для черного иона Ag^+ на нижнем рисунке. Это пример дефекта Френкеля — одного из возможных типов собственных точечных дефектов.

ВОПРОСЫ

В18.1 Как и в примере, если измеренная плотность меньше, чем рассчитанная, то это указывает на наличие вакансий (дефекты Шоттки). Причина в том, что объем кристалла остается приблизительно постоянным, а его масса уменьшается. Если измеренная и рассчитанная плотности близки, то, вероятно, присутствуют дефекты Френкеля, т. е. междоузлия, занятые атомами или ионами. В случае VO измеренная плотность составляет только $\sim 91\%$ от рассчитанной плотности. Для сохранения состава $1 : 1$ вакансии должны быть и в позициях V , и в позициях O .

- В18.2** При увеличении давления кристалл сжимается и уменьшается расстояние между ионами (например, в NaCl при давлении 24 000 атм расстояние Na—Cl уменьшается с 2,82 Å до 2,75 Å). В жесткой решетке, такой как у β -глинозема, более крупные ионы мигрируют медленнее, чем меньшие по размеру ионы с таким же зарядом (см. пример). При высоком давлении с меньшими промежутками в проводящей плоскости *все* ионы перемещаются медленнее, чем при атмосферном давлении. Однако для больших ионов затруднения в сжатых плоскостях значительно больше, чем для меньших по размеру ионов. Причина в том, что отношение (радиус мигрирующего иона)/(размер промежутков в проводящей плоскости) изменяется больше на единицу изменения расстояний в проводящей плоскости для больших ионов, чем для ионов меньших по размеру. Следовательно, увеличение давления уменьшает проводимость для K^+ больше, чем для Na^+ .
- В18.3** В структуре нормальной шпинели AB_2O_4 ионы A^{2+} (в данном случае Fe^{2+}) занимают тетраэдрические позиции, а ионы B^{3+} (Cr^{3+}) — октаэдрические позиции. Тот факт, что $FeCr_2O_4$ обладает структурой нормальной шпинели, можно объяснить, сравнив энергии стабилизации полем лигандов для высокоспинового октаэдрического Fe^{2+} и октаэдрического Cr^{3+} . Высокоспиновый Fe^{2+} имеет шесть d -электронов и ЭСПЛ = 0,4 Δ_o . У иона Cr^{3+} три d -электрона и ЭСПЛ = 1,2 Δ_o . Поскольку у ионов Cr^{3+} энергия стабилизации в октаэдрических позициях выше, чем у ионов Fe^{2+} , структура нормальной шпинели более устойчива, чем структура обращенной шпинели, в которой меняется положение ионов Fe^{2+} и половины ионов Cr^{3+} (см. разд. 18.5).

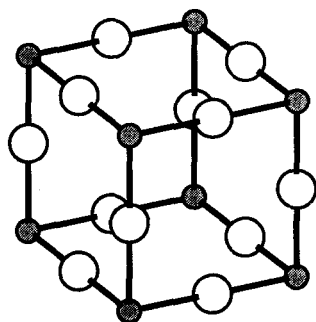
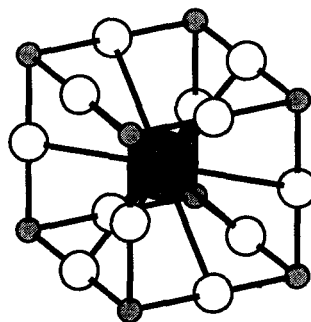
УПРАЖНЕНИЯ

- 18.1** Оба этих типа дефектов называют собственными точечными дефектами. Вещество, содержащее эти дефекты, может быть чистым веществом, присутствие посторонних примесей не обязательно. Точечные дефекты существуют как единичные позиции в решетке и, в отличие от протяженных дефектов, не могут быть обнаружены рентгеноструктурным анализом или электронной микроскопией. Дефекты Френкеля и Шоттки проявляются по-разному. Дефект Френкеля — это атом или ион, смещенный из своей обычной позиции в решетке в междоузлие (см. рис., помещенный в начале этой главы). Дефекты Френкеля трудно подтвердить экспериментально; обычно их присутствие предполагают по данным ионной проводимости. Дефект Шоттки — это вакансия в идеальной решетке. При низкой концентрации вакансий удаленные со своих позиций атомы могут находиться на поверхности кристалла. Так как вещество с дефектами Шоттки содержит вакансии, измеренная плотность оказывается ниже, чем рассчитанная. Стехиометрия веществ, содержащих дефекты Френкеля и Шоттки, не меняется из-за присутствия этих дефектов.

- 18.2** а) Для ответа на этот вопрос следует рассмотреть два фактора: открытость структуры (открытая структура обеспечивает большее число положений, в которых могут размещаться междоузельные атомы) и возможность различных степеней окисления. В данном случае оба соединения имеют структуру каменной соли (см. табл. 9.8). Кроме того, из данных табл. 1.5 можно сделать вывод, что ионные радиусы Na^+ и Ni^{2+} существенно не отличаются (таблица содержит значения радиусов для Na^+ и Ca^{2+} , радиус Ni^{2+} должен быть несколько меньше, чем радиус Ca^{2+} , из-за неполного экранирования d -электронами. Следовательно, нет смысла обсуждать открытость структуры. Различные степени окисления невозможны для натрия, но возможны для никеля. Оксид никеля может содержать некоторое количество вакансий ионов Ni^{2+} , тогда два из остающихся ионов Ni^{2+} окисляются до Ni^{3+} для компенсации каждой вакансии Ni^{2+} (см. разд. 18.4). Таким образом, можно ожидать, что NiO содержит больше дефектов, чем NaCl . Дефекты представляют собой ионы Ni^{3+} , занимающие позиции Ni^{2+} , и вакансии в подрешетке Ni_2 .
- б) В этом случае два соединения также имеют одинаковую структуру (структуру флюорита). Однако, в отличие от примера с Na^+ и Ni^{2+} , два данных катиона имеют весьма различные ионные радиусы, и Pb^{2+} намного более поляризуем. Следовательно, можно ожидать, что PbF_2 содержит больше междоузельных дефектов (дефекты Френкеля), чем CaF_2 (см. разд. 18.5). В идеальном кристалле PbF_2 ионы F^- занимают все тетраэдрические пустоты в плотнейшей упаковке из ионов Pb^{2+} , а все октаэдрические пустоты остаются свободными. Следовательно, можно ожидать, что некоторые ионы F^- в PbF_2 покинут тетраэдрические позиции и займут октаэдрические пустоты. Можно также вспомнить, что для свинца характерны две степени окисления — Pb^{2+} и Pb^{4+} . Однако большинство дефектов в PbF_2 связано с перемещением F^- из тетраэдрических позиций в октаэдрические, а не с присутствием ионов Pb^{4+} в позициях Pb^{2+} .
- в) Оба соединения имеют структуру корунда, а ионы Al^{3+} и Fe^{3+} обладают приблизительно равными ионными радиусами. Главное отличие состоит в том, что железо может иметь разные степени окисления. Решетка Fe_2O_3 может содержать вакансии ионов O^{2-} , а сохранение зарядового баланса обеспечивает присутствие некоторого количества ионов Fe^{2+} .
- 18.3** Собственные дефекты не изменяют стехиометрию соединения. Они могут включать сохраняющие зарядовый баланс вакансии катионов и анионов или перемещение ионов из их нормальных позиций в междоузлия. Примерами могут служить дефекты Френкеля и Шоттки. Примесные дефекты меняют состав соединения одним из двух способов. Иногда к соединению бывает добавлен другой элемент (он может быть назван примесью, если попал случайно, или легирующей добавкой, если добавлен специально). В других случаях примесные дефек-

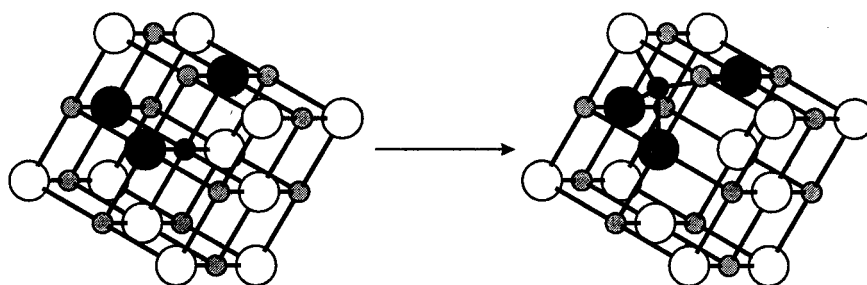
ты возникают из-за вакансий, для компенсации заряда которых происходит окисление или восстановление некоторых остающихся ионов. В этом случае новые элементы не присутствуют, но исходные элементы не обязательно присутствуют в целочисленном соотношении (т. е. в результате примесного дефекта такого типа возникает нестехиометрическое соединение). Примерами служат легированный мышьяком кремний, центры окраски, $\text{VO}_{0,8}$.

- 18.4 Элементарная ячейка структуры ReO_3 , приведенная на рис. 18.22, а, воспроизведена на рисунке внизу слева (ионы O^{2-} обозначены белыми кружками). Нетрудно увидеть, что структура очень открытая, с очень большой полостью в центре ячейки (если длина связи $\text{Re}-\text{O}$ равна a , то расстояние от иона O^{2-} до центра ячейки составит $1,414a$). Ячейка ReO_3 , содержащая в центре ион Na^+ (большой темный кружок), показана внизу справа.

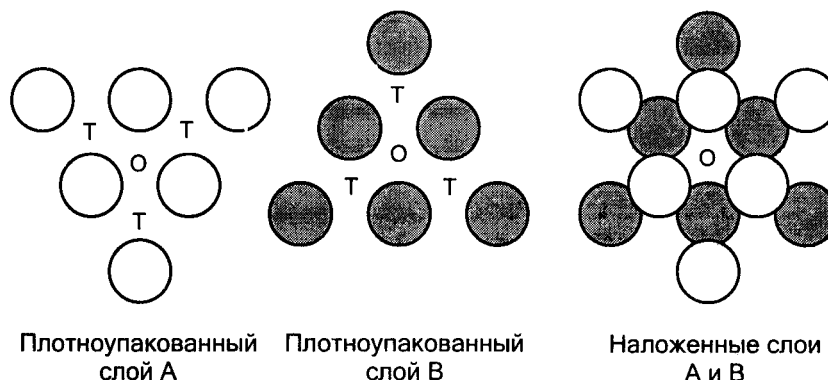
 ReO_3  Na_xReO_3

- 18.5 Плоскость кристаллографического сдвига можно рассматривать как дефект или как способ описания новой структуры (см. конец разд. 18.1). Когда плоскости кристаллографического сдвига распределены в твердом теле случайным образом, их называют дефектами Уодсли. При этом возможен непрерывный интервал составов, потому что новая дискретная фаза не образуется. Например, оксид вольфрама может иметь непрерывный ряд составов от WO_3 до $\text{WO}_{2,93}$. Однако при отношении W/O больше $1/(2,93)$ плоскости сдвига распределяются не случайным, а периодическим образом (т. е. образуется новая стехиометрическая фаза, например $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{W}/\text{O} = 1/(2,90)$). Таким образом, неупорядоченные плоскости кристаллографического сдвига — это дефекты, а упорядоченные дают новые фазы с новыми структурами.
- 18.6 Структура каменной соли показана на рисунке внизу слева. Анионы изображены большими кружками, большая часть которых неокрашена, а три окрашены в темно-серый цвет. Один катион показан черным кружком, остальные — светло-серыми. Поскольку катионы в структуре каменной соли занимают все октаэдрические пустоты в плотнейшей упаковке анионов, единственными доступными позициями для мигра-

ции катионов являются тетраэдрические пустоты. На рисунке внизу показано перемещение черного катиона в тетраэдрическую пустоту через “горловину” из расположенных по вершинам треугольника анионов (три темно-серых кружка). Отметим, что существует восемь эквивалентных “горловин”, ведущих к восьми эквивалентным тетраэдрическим пустотам для миграции черного катиона.



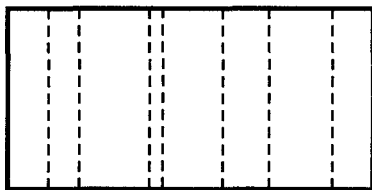
Более простой способ представления описанной ситуации показан ниже. Два плотноупакованных слоя нарисованы отдельно и наложены друг на друга. В отдельных слоях позиция черного катиона указана буквой О (он находится октаэдрической пустоте между двумя слоями), а шесть тетраэдрических пустот между этими двумя слоями обозначены буквой Т. Кроме перемещения в любую из шести позиций Т черный катион может мигрировать в тетраэдрическую пустоту над О (между слоем белых анионов и третьим слоем) или под О (между слоем темно-серых анионов и четвертым слоем).



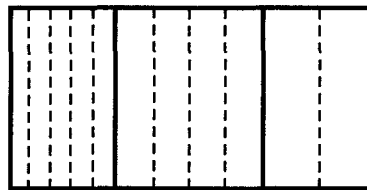
- 18.7** Монооксид титана содержит очень высокую концентрацию ($\sim 12\%$) дефектов Шоттки (см. разд. 18.1). Напомним, что дефекты этого типа приводят к вакансиям катионов, и анионов. Так как в данном случае стехиометрия соединения 1 : 1, число вакансий Ti^{2+} и O^{2-} равно. Напротив, FeO содержит вакансии Fe^{2+} без вакансий O^{2-} . Избыточный отрицательный заряд, который возникает при удалении некоторого ко-

личества ионов Fe^{2+} , компенсируется образованием двух ионов Fe^{3+} на одну вакансию Fe^{2+} .

- 18.8** Твердый раствор содержит случайный набор плоскостей кристаллографического сдвига, серия дискретных структур содержит упорядоченно расположенные плоскости кристаллографического сдвига. Эти две возможности представлены на рисунках.



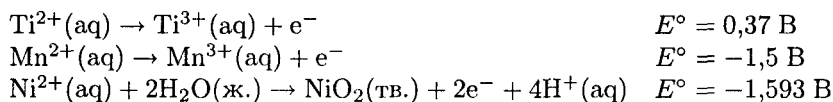
Твердый раствор (случайное расположение плоскостей сдвига)



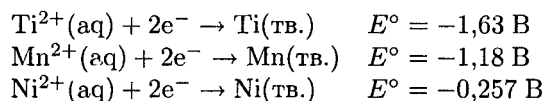
Дискретные фазы (серии упорядоченно расположенных плоскостей сдвига)

Из-за отсутствия дальнего порядка твердые растворы дают электронные микрофотографии с неупорядоченным распределением плоскостей сдвига. Кроме того, твердые растворы не дают новых дифракционных пиков на рентгенограммах. Напротив, упорядоченные твердые фазы (рисунок справа) фиксируются по данным электронной микроскопии и по набору новых пиков на рентгенограммах, возникающих за счет равномерно расположенных плоскостей сдвига.

- 18.9** Стандартные потенциалы окисления и восстановления можно найти в приложении 2. Так как $\Delta G^\circ = -\nu F E^\circ$, чем более положителен (или менее отрицателен) потенциал, тем более благоприятен процесс. Рассмотрим следующие процессы окисления:



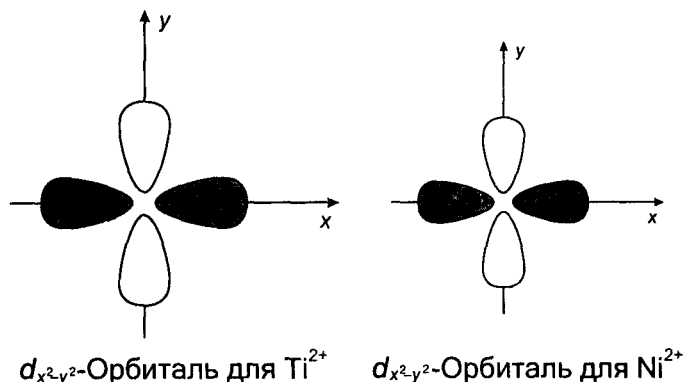
В соответствии с критерием, указанным в упражнении, из этих трех соединений труднее всего окисляется NiO , так как из трех акваионов труднее всего окислить Ni^{2+} . Теперь рассмотрим следующие процессы восстановления:



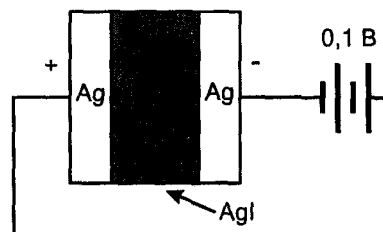
Поскольку из трех акваионов легче всего восстанавливается Ni^{2+} , вероятно, что из трех монооксидов легче всего восстанавливается NiO . Как правило, в окислительно-восстановительных процессах для акваионов и для ионов в оксидах металлов наблюдается значительное сходство.

- 18.10** TiO обладает металлической проводимостью, а NiO — полупроводник (см. разд. 18.4). Электропроводность TiO с увеличением температуры уменьшается, как это и должно происходить для металла. Электропроводность NiO , напротив, увеличивается с ростом температуры.

d -Орбитали иона Ti^{2+} , который находится в начале четвертого периода, больше, чем такие же орбитали иона Ni^{2+} , который находится в середине четвертого периода (см. рисунок ниже). d -Орбитали ионов Ti^{2+} в TiO достаточно велики для перекрывания и образования частично заполненных зон, определяющих металлическую проводимость. В NiO этого не происходит.



18.11 Схема этого эксперимента показана справа. Темная область между двумя серебряными электродами представляет собой таблетку AgI , нагретую до $165^\circ C$. Когда два электрода соединяют с батареей с напряжением $0,1\text{ В}$, возникает замкнутая цепь и начинает течь электрический ток. От-

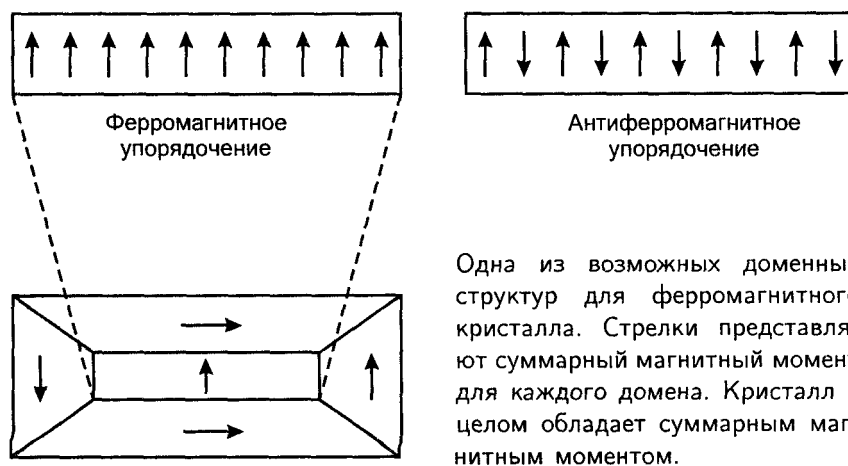


рицательный полюс батареи (левая сторона) является источником электронов. Когда протекает ток, ионы Ag^+ в таблетке AgI мигрируют вправо через кристаллическую решетку и объединяются с электронами, образуя атомы Ag , которые осаждаются на электроде (т.е. ионы Ag^+ восстанавливаются). На электроде с левой стороны установки атомы Ag окисляются до Ag^+ и свободных электронов. Ионы Ag^+ мигрируют через решетку, а электроны по внешней цепи переходят на положительный полюс батареи (правая сторона). Масса левого электрода уменьшается, в то время как масса правого электрода увеличивается.

18.12 В ячейке $Ag/AgI/Ag$, показанной выше, катодом является серебряный электрод с правой стороны (т.е. электрод, на котором происходит восстановление ионов Ag^+ до атомов Ag). Анодом является левый электрод. При пропускании электрического тока атомы Ag левого электрода окисляются до ионов Ag^+ , которые мигрируют через нагретый AgI к правому электроду, где они снова восстанавливаются.

ся до атомов Ag и осаждаются на электроде. Следовательно, через некоторый промежуток времени масса левого электрода уменьшится, а масса правого электрода возрастет. После пропускания через ячейку 10^{-3} моль электронов 10^{-3} моль атомов серебра переместится с левого электрода на правый. Следовательно, левый электрод уменьшит массу на $(10^{-3} \text{ моль}) \cdot (10^8 \text{ г/моль}) = 0,108 \text{ г Ag}$, а правый электрод увеличит массу на $0,108 \text{ г Ag}$. Масса таблетки AgI не изменится.

- 18.13** Как обсуждалось в дополнении 18.1, в ферромагнитном веществе спины различных металлических центров (атомов или ионов) имеют *параллельную* ориентацию. На схеме слева внизу каждая стрелка представляет спин одного металлического центра.

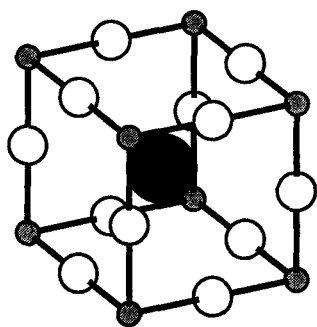


Упорядоченные области вещества, называемые доменами, показаны внизу схемы. В антиферромагнитном веществе спины различных металлических центров имеют *антипараллельную* ориентацию. При приближении температуры к абсолютному нулю суммарный магнитный момент ферромагнитного домена становится очень большим, в то время как магнитный момент антиферромагнитного домена стремится к нулю.

- 18.14** Это соединение является примером оксидов типа AB_2O_4 . Такие соединения обладают либо структурой нормальной шпинели ($MgAl_2O_4$), либо структурой обращенной шпинели (например, Fe_3O_4). Когда присутствуют парамагнитные ионы, структуры обоих типов проявляют антиферромагнетизм: спины тетраэдрических ионов располагаются антипараллельно спинам октаэдрических ионов. В $CoFe_2O_4$ присутствуют катионы Co^{2+} (d^7) и Fe^{3+} (d^5). В структуре шпинели катионы с зарядом +2 занимают тетраэдрические пустоты, а катионы с зарядом +3 — октаэдрические пустоты. Если $CoFe_2O_4$ обладает структурой нормальной шпинели, то должно быть 7 спинов на формульную единицу (3 спина

«вверх» от одного иона Co^{2+} и 10 спинов «вниз» от двух ионов Fe^{3+}). В структуре обращенной шпинели половина ионов с зарядом $+3$ занимает тетраэдрические пустоты, а остальные ионы занимают октаэдрические пустоты. Если CoFe_2O_4 имеет структуру обращенной шпинели, то должно быть 3 спина на формульную единицу (5 спинов «вверх» от одного иона Fe^{3+} и 8 спинов «вниз» от иона Co^{2+} и одного иона Fe^{3+}). Так как экспериментально определенное число спинов составляет 3,4, CoFe_2O_4 имеет структуру обращенной шпинели. Используя обозначения, приведенные в разд. 18.5, можно записать формулу CoFe_2O_4 как $\text{Fe}[\text{CoFe}]\text{O}_4$ (напомним, что квадратные скобки используются для обозначения ионов, занимающих октаэдрические позиции).

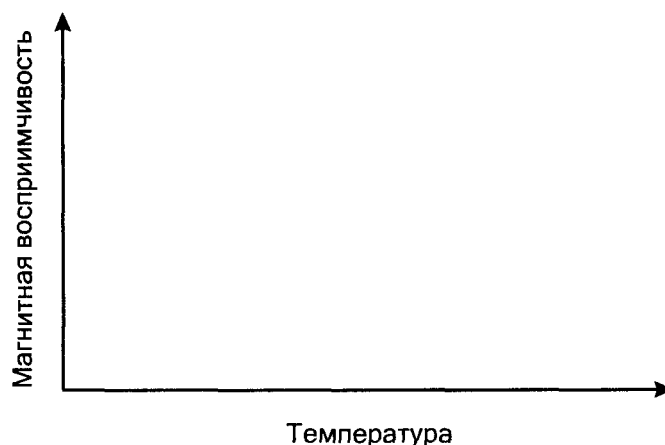
- 18.15** Структурой перовскита обладают многие оксиды ABO_3 (прототип — CaTiO_3). Она показана на рис. 18.23 и воспроизведена ниже. Структура высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ связана со структурой перовскита следующим образом. Ионы А — это катионы Y^{3+} и Ba^{2+} . Ионы В — это ионы меди, которые имеют среднюю степень окисления $+2,33$. Таким образом, в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ выдерживается катионное соотношение перовскита 1 : 1. Однако, если бы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имел точно такую же структуру, что и перовскит, он должен был бы иметь девять ионов O^{2-} на формульную единицу, а не семь (формульная единица была бы $(\text{Y}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{CuO}_3)_3 = \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9 \neq \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Следовательно, в этом сверхпроводнике отсутствует некоторое количество ионов O^{2-} по сравнению с перовскитом. По этой причине ионы меди не являются шестикоординированными. Вместо этого некоторые имеют КЧ 5, некоторые — КЧ 4. Кроме того, ионы Y^{3+} и Ba^{2+} не имеют КЧ 12 с додекаэдрическим окружением, как ион Ca^{2+} в перовските.



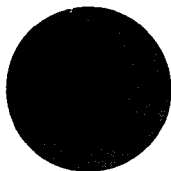
Структура перовскита CaTiO_3 . Белые кружки — ионы O^{2-} , маленькие серые кружочки — ионы Ti^{4+} , а большой темно-серый кружок в центре ячейки — ион Ca^{2+} .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 Можно ли антиферромагнитное вещество отличить от парамагнитного вещества путем измерения магнитной восприимчивости обоих веществ при данной температуре? Объясните. Подсказка: нарисуйте на графике зависимости χ от T для веществ обоих типов.



- 2 Объясните, почему Fe_3O_4 имеет структуру обращенной шпинели, а Mn_3O_4 — структуру нормальной шпинели.
- 3 Какое соотношение между радиусами катионов А и В делает предпочтительным образование структуры обращенной, а не нормальной шпинели для оксидов AB_2O_4 (при прочих равных условиях)?



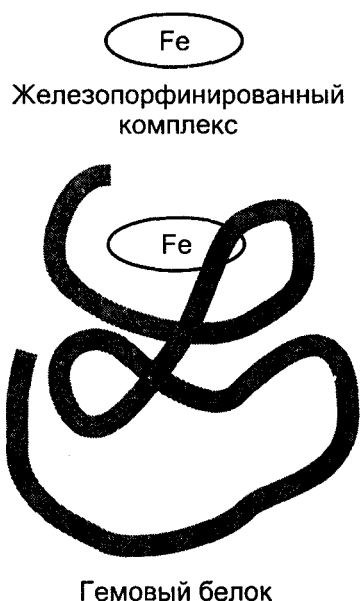
А или В?



В или А?

- 4 Почему оксиды переходных металлов чаще бывают нестехиометрическими, чем оксиды металлов главных групп?
- 5 При нагревании оксида цинка образуется нестехиометрическое соединение $\text{Zn}_{1,00007}\text{O}$. Напротив, при нагревании оксида кадмия образуется $\text{Cd}_{0,9995}\text{O}$. Предложите объяснение. Подсказка: ZnO имеет структуру цинковой обманки, а CdO — структуру каменной соли.
- 6 Как будет сказываться на температуре стеклования замещение натрия на литий в модифицированном силикатном стекле?
- 7 Металлическое железо ферромагнитно. Тем не менее обычный железный гвоздь не является постоянным магнитом. Объясните причину.
- 8 Хлорид натрия имеет плотность $1,54424 \text{ г/см}^3$. Когда кристалл NaCl нагревают в парах натрия, в нем появляется $1 \cdot 10^{19}$ центров окраски (F -центров) на кубический сантиметр. Рассчитайте плотность кристалла, полученного этим способом.
- 9 Подумайте, почему среди $4d$ - и $5d$ -металлов нет ферромагнетиков.
- 10 Что должно измениться в сверхпроводящем соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при изменении x от 0 до 0,4?

19 БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Бионеорганическая химия изучает роль ионов металлов в биологических системах. Для исследования металлопротеинов и других металлсодержащих биомолекул могут быть использованы многие обсуждавшиеся в предшествующих главах спектроскопические методы, которые применяются для изучения различных комплексов. Однако структуру активных центров в белках нельзя определить с высокой точностью с помощью рентгеноструктурного анализа. Поэтому бионеорганики часто исследуют структуры низкомолекулярных «модельных» комплексов и принимают следующее допущение: если наблюдается спектральное соответствие между моделью и белком, полагают, что между ними есть и структурное соответствие.

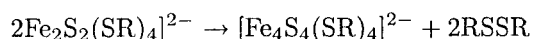
ВОПРОСЫ

В19.1 Кислородные частицы в KO_2 и BaO_2 представляют собой надпероксид-ион и пероксид-ион. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{O}_2]^{3-}$ немного больше, чем расстояние в молекуле O_2 , что свидетельствует об очень малом электронном переносе. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в $[\text{Co}(\text{bzacen})(\text{py})\text{O}_2]$ и $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ подобна расстоянию в KO_2 , поэтому полагают, что они содержат кислородную частицу, аналогичную по электронному строению надпероксид-иону. Длина связи $\text{O}-\text{O}$ в $[(\text{NH}_3)_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ близка к длине связи $\text{O}-\text{O}$ в BaO_2 , поэтому кислородная частица по электронному строению близка к пероксид-иону. Если посчитать степень окисления кобальта в каждом из этих

четырёх комплексов, предполагая, что заряд кислородных частиц определен точно, получается Co(II) в $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{O}_2]^{3-}$ и Co(III) в остальных трех комплексах.

В19.2 Следует рассмотреть все возможные различия между ионами Cu^{2+} и, например, Zn^{2+} . Наиболее очевидное отличие состоит в том, что медь — активный участник окислительно-восстановительных процессов, поэтому, если катализ включает стадии переноса электронов, медь может быть предпочтительнее цинка. Другое различие состоит в том, что ион Cu^{2+} связывает лиганды более прочно, чем Zn^{2+} (и прочнее, чем большинство других двухвалентных ионов металлов d -блока), поэтому связывание субстрата с активным центром фермента прочнее для меди, чем для цинка. В то же время и Cu^{2+} , и Zn^{2+} подвергаются быстрому лигандному обмену и характеризуются структурной нежесткостью координационного окружения.

В19.3 Степень окисления двух атомов Fe в этом биядерном кластере равна +3, в то время как средняя степень окисления четырех атомов Fe в $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ равна +2,5. Следовательно, трудность состоит в том, что Fe^{3+} является окислителем для SR^- (см. ответ к примеру). Превращение $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{2-}$ в $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ сопровождается окислением SR^- в RSSR и восстановлением Fe^{3+} до $\text{Fe}^{2,5+}$:



Отметим, что каждая из шести граней ядра Fe_4S_4 в $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ (см. структуру 13) подобна ядру Fe_2S_2 в $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SR})_4]^{2-}$ (см. структуру 12).

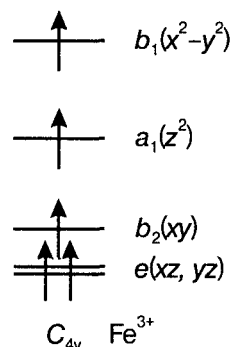
В19.4

Строки таблицы	E° , В	Расстояние, Å	Отношение величин k
Первая	0,2	8	
Шестая	0,2	10	600
Третья	0,4	8	
Восьмая	0,4	16	40 000
Четвертая	1,1	8	
Девятая	1,0	16	22

В каждой паре строчек оба члена имеют одинаковый суммарный потенциал. Во всех трех случаях окислительно-восстановительная пара с более коротким расстоянием имеет большую скорость; это согласуется с утверждением, что вероятность нахождения электрона по другую сторону высокого барьера уменьшается с увеличением ширины барьера. Если сопоставить первую пару строчек со второй парой, видно, что удвоение расстояния приводит к значительно большему уменьшению константы скорости, чем изменение расстояния с 8 Å до 10 Å. Однако третья пара строчек показывает, что расстояние не единственный важный параметр. Удвоение расстояния в этом случае приводит к относи-

тельно небольшому изменению k , поэтому должна быть значительна роль других факторов.

- В19.5** Степени окисления Fe(III) соответствует d^5 -конфигурация. Большинство пятикоординационных порфириновых комплексов Fe(III) является высокоспиновыми, а не низкоспиновыми. Следовательно, каждая d -орбиталь содержит один электрон. Расщепление d -орбиталей для комплекса с симметрией C_{4v} показано на рис. 13.20. Аналогичная диаграмма для состояния покоя P-450 дана на рисунке справа.



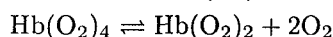
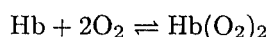
УПРАЖНЕНИЯ

- 19.1** а) Наибольшая концентрация кислорода в животных находится в воде, которая составляет существенную часть от массы любого животного. Кислород также важный компонент белков, нуклеиновых кислот и фосфат-ионов в костях.
 б) Наиболее важными источниками азота в животных являются белки и нуклеиновые кислоты. Во многих случаях важна его брэнстедовская основность, действует ли он как катализатор или как акцептор водородной связи, влияя на трехмерную структуру белков и нуклеиновых кислот.
 в) Ионы калия концентрируются внутри клеток организма. Важная функция K^+ состоит в активизации гидролиза фосфорилированных биомолекул.
 г) Кальций концентрируется в костях, раковинах и в других структурных материалах в животных. Его также находят во множестве белков, где он обычно связан с карбоксилатными группами боковых цепей аминокислот. Его роль во многих таких белках сводится к инициированию конформационных изменений.
- 19.2** Обычными лигандами для ионов кальция в белках являются карбоксилатные группы боковых цепей некоторых аминокислот. Напротив, ионы двухвалентного железа в гемоглобине связываются азотными гетероциклами, такими как порфириновый макроцикл и имидазол боковой цепи аминокислоты гистидина. Это различие объяснимо, поскольку ион Ca^{2+} — жесткая кислота Льюиса, а ион Fe^{2+} — средняя кислота Льюиса (т. е. мягче, чем Ca^{2+}). Атомы кислорода карбоксилатной группы жесткие, а атомы азота в гетероцикле относительно мягкие, поэтому наблюдается типичное предпочтение жесткими кислотами жестких оснований и мягкими кислотами мягких оснований.
- 19.3** В соответствии с рис. 3.17, частицы O_2 , O_2^- и O_2^{2-} имеют 2, 3 и 4 электрона соответственно на разрыхляющих $2\pi_g$ -орбиталях. Молекула O_2 с минимальным числом разрыхляющих электронов имеет наиболее прочную и короткую связь, тогда как в ионе с максимальным чис-

лом разрыхляющих электронов связь наиболее слабая и длинная. Два неспаренных электрона в O_2 дают суммарный спин, равный 1. Ионы с одним неспаренным электроном и без неспаренных электронов имеют суммарные спины $\frac{1}{2}$ и 0 соответственно.



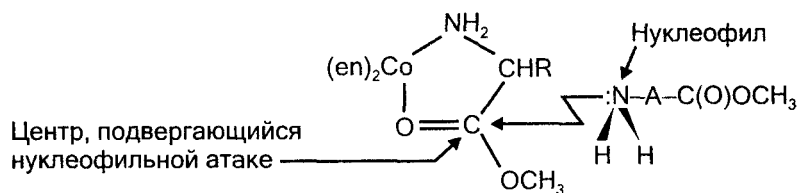
- 19.4 а) Суммарная реакция $Hb + Hb(O_2)_4 \rightleftharpoons 2Hb(O_2)_2$ включает два равновесия:



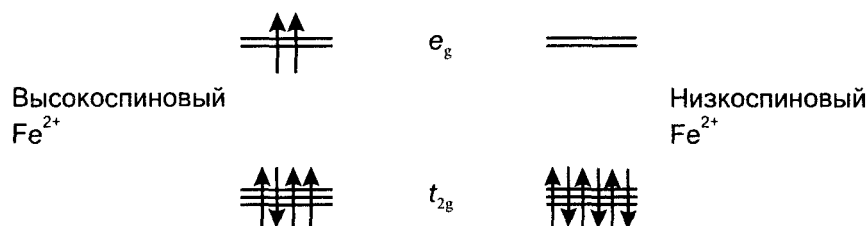
Первое равновесие сдвинуто влево (т. е. гемоглобин, который не имеет связанного кислорода, обладает довольно низким сродством к кислороду). Второе равновесие также сдвинуто влево (в этом случае нужно рассматривать обратную реакцию — гемоглобин, который уже имеет присоединенный кислород, обладает высоким сродством к кислороду). Следовательно, суммарная реакция сдвинута влево.

б) Положение равновесия $Hb(O_2)_4 + 4Mb \rightleftharpoons Hb + 4Mb(O_2)$ зависит от парциального давления кислорода. При низком парциальном давлении кислорода, когда кривая для Hb лежит существенно ниже кривой для Mb (см. рис. 19.8), эта реакция сдвинута вправо (при низком парциальном давлении кислорода миоглобин имеет значительно большее сродство к кислороду, чем гемоглобин). При высоком парциальном давлении кислорода сродство гемоглобина к кислороду приближается к сродству миоглобина, и реакция значительно смещается влево.

- 19.5 Поскольку молекулы O_2 и CO похожи по электронному строению и размерам, они обе могут связываться с одинаковыми центрами в металлопротеинах, таких как гемоглобин. В действительности гемоглобин и миоглобин (и модельный комплекс железа с порфирином) имеют большее сродство к CO , чем к O_2 . Следовательно, если присутствует CO , он связывает и блокирует кислородные транспортные центры гемоглобина, таким образом препятствуя кислороду распределяться по различным тканям.
- 19.6 Карбонильный атом углерода в сложном эфире является электрофильным центром, который может подвергаться атаке нуклеофила. Координация карбонильного атома кислорода к $Co(III)$ увеличивает частичный положительный заряд на этом атоме углерода, повышая его электрофильность. Нуклеофилом является атом азота аминной группы добавленного пептида. Уходящая группа — эфирная группа $-OCH_3$, которая, вероятно, протонируется перед разрывом связи $C-O$.



- 19.7 Электронные конфигурации для двух данных спиновых состояний $t_{2g}^4 e_g^2$ (высокоспиновое) и t_{2g}^6 (низкоспиновое), как показано ниже:

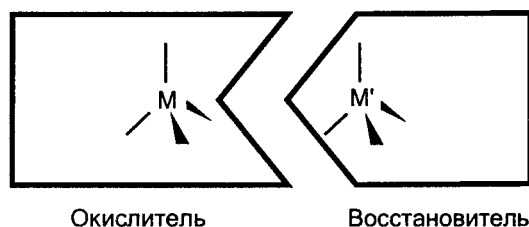


Высокоспиновый ион Fe(II) более крупный, так как присутствуют два e_g -электрона. Связь металл–лиганд в октаэдрических комплексах описана в разд. 7.4. t_{2g} -Орбитали металла или несвязывающие, или почти несвязывающие молекулярные π -орбитали, а e_g -орбитали металла всегда разрыхляющие молекулярные σ -орбитали (см. рис. 7.18). Заселенность разрыхляющих молекулярных σ -орбиталей приводит к удлинению связей металл–лиганд и увеличению радиуса иона металла. Только слабые лиганды, такие как H_2O и простые эфиры, дают достаточно малую величину Δ_o и образуют шестикординатные высокоспиновые порфириновые комплексы Fe(II) (один из них, — $[\text{Fe}(\text{porphyrin})(\text{thf})_2]$). Более сильные основные лиганды, такие как пиридин (py) и имидазольные группы гистидина, или π -акцепторные лиганды, такие как CO , дают низкоспиновые комплексы (структурно охарактеризован $[\text{Fe}(\text{porphyrin})(\text{py})(\text{CO})]$).

- 19.8 Первая группа металлов присутствует в природных окислительно-восстановительных ферментах, потому что каждый из них имеет по меньшей мере две устойчивые степени окисления. Окислительно-восстановительный катализ включает циклы окисления и восстановления иона металла (например, из Fe(II) в Fe(III) и обратно для цитохромов). Металлы второй группы имеют только одну устойчивую степень окисления (Zn(II) , Ga(III) и Ca(II)), поэтому они не могут быть окислены или восстановлены при физиологических потенциалах (т. е. наибольших окислительных и восстановительных потенциалах для белков в клетке).
- 19.9 Окислительно-восстановительный фермент «сконструирован» для связывания молекул или ионов субстрата и переноса к ним электронов. Центры связывания обычно высокоспецифичны для субстрата. Кроме того, будучи связанным, субстрат удерживается вблизи

металлического центра. Константа скорости самообмена определяется как константа скорости переноса электрона между окисленной формой фермента и восстановленной формой. В физиологических окислительно-восстановительных реакциях две формы окислительно-восстановительных ферментов не переносят электроны друг на друга. В действительности такой электронный перенос может быть очень медленным, даже если перенос электрона фермент — субстрат происходит быстро. Следовательно, так как центр(ы), которым две формы фермента связаны друг с другом, могут отличаться (и даже не располагаться рядом) от центра связывания с субстратом, константа скорости самообмена для окислительно-восстановительных ферментов не играет большой роли в катализе.

- 19.10** Один из способов, которым белковая часть фермента обуславливает высокую специфичность внешнесферного переноса электрона, состоит в контроле «стыковки» фермента с его партнером по окислительно-восстановительной реакции. Контролируется расстояние между металлическими центрами и их взаимная ориентация, как показано на рисунке внизу. Другой способ состоит в удерживании определенной геометрии для лигандов каждого металлического центра, этим достигается контроль энергии внутрисферной перестройки.

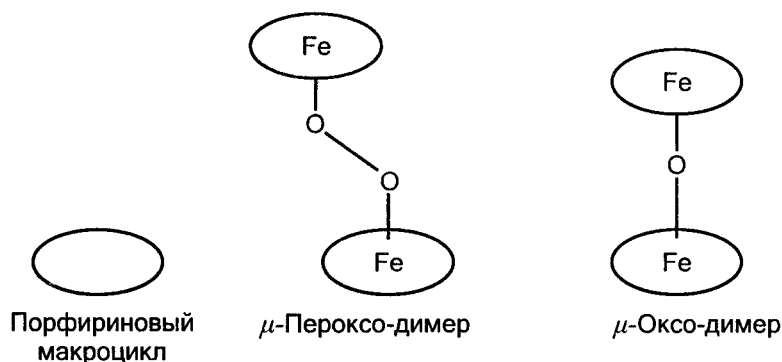


- 19.11** См. табл. 19.2.

Fe:	перенос кислорода (гемоглобин, гемэритрин) хранение кислорода в тканях (миоглобин) перенос электронов (цитохромы, рубредоксин, ферредоксины) окисление углеводов (цитохром P-450)
Mn:	окисление воды до O_2 (фотосистема II)
Mo:	восстановление N_2 до NH_3 , или фиксация азота (нитрогеназа)
Cu:	перенос кислорода (гемоцианин) перенос электронов (голубые белки меди)
Zn:	превращение CO_2 в HCO_3^- (карбоксиангидраза) гидролиз пептидных связей (карбоксипептидаза) декарбоксилирование щавелевоуксусной кислоты (оксалоацетатдекарбоксилаза)

- 19.12** Простые порфириновые комплексы железа не защищены от агрегирования, в отличие от железопорфириновых простетических

групп в гемоглобине и миоглобине. Объединение двух комплексов $[\text{Fe}(\text{porphyrin})\text{O}_2]$ и $[\text{Fe}(\text{porphyrin})]$ приводит к образованию μ -пероксо-димерного комплекса $[[\text{Fe}(\text{porphyrin})]_2\text{O}_2]$ и, в конечном итоге, μ -оксо-димерного комплекса $[[\text{Fe}(\text{porphyrin})]_2\text{O}]$. Отметим, что в $[\text{Fe}(\text{porphyrin})]$ присутствует Fe(II), а в $[[\text{Fe}(\text{porphyrin})]_2\text{O}]$ — Fe(III). Таким образом, обработка простого комплекса $[\text{Fe}(\text{porphyrin})]$ кислородом приводит к необратимому окислению вместо обратимого присоединения кислорода.



- 19.13** а) Молекула воды, координированная ионом металла, более сильная кислота Брёнстеда, чем чистая вода (см. разд. 5.3). Предполагается, что действие карбоксиангидразы включает образование частицы $\text{Zn}-\text{OH}_2$.
 б) Координация основного лиганда к электрофильному иону металла создает положительный заряд на атоме, соседнем с местом координации. Например, координация карбонильного атома кислорода к иону $\text{Zn}(\text{II})$ повышает частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода. Предполагается, что действие карбоксипептидазы включает образование частиц $\text{Zn}-\text{O}=\text{C}(\text{N}^-)(\text{R})$.
- 19.14** Кислородные атомы в адамантаноподобном комплексе Mn_4O_6 (S_4 , см. цикл 19.3) и в комплексе Mn_4O_4 (S_0 , кубан) формально являются ионами O^{2-} . Полуреакция выделения кислорода: $2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$. Следовательно, поскольку четыре атома Mn восстанавливаются всего четырьмя электронами, каждый атом Mn меняет степень окисления на -1 .
- 19.15** В случае хлорофилла источником электрона служит π^* -орбиталь макроцикла (электрон переходит на эту орбиталь с ВЗМО макроцикла (π -орбитали) при поглощении фотона). Атом магния участвует в пространственной ориентации молекулы хлорофилла относительно других частей реакционного центра, но в процессе переноса электрона не используется. Напротив, источником электрона в цитохроме является сам атом железа, который меняет степень окисления с Fe(II) на Fe(III). Магний не может быть эффективен в цитохроме, потому что

Mg(II) нельзя окислить до более высокой степени окисления никакими химическими окислителями.

- 19.16** Следует использовать выражения $\nu = c/\lambda$ и $E = h\nu$. Так как по условию $\lambda = 700 \text{ нм} = 700 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 7,00 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, можно использовать физические константы $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ и $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ и найти E :

$$\nu = c/\lambda = (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с})/(7,00 \cdot 10^{-7} \text{ м}) = 4,29 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$$

$$E = h\nu = (6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с})(4,29 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}) = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

так как $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, то фотон излучения с $\lambda = 700 \text{ нм}$ может создать разность потенциалов $1,77 \text{ В}$ ($2,84/1,60 = 1,77$). Следовательно, эффективность равна $(1 \text{ В})/(1,77 \text{ В}) \cdot 100\% = 56,5\%$.

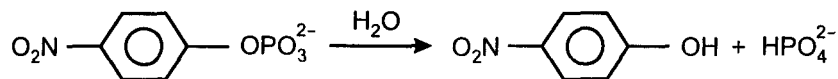
- 19.17** Наиболее важными типами азотных лигандов, которые не связаны напрямую с полипептидной цепью белка, являются макроциклы, а именно: порфирины, которые связывают железо в гемоглобине, миоглобине и цитохромах (см. структуру 8), дигидропорфирины (также называемые хлоринами), например в хлорофиллах, которые связывают магний (см. структуру 18), коррины, например кофермент B_{12} , который связывает кобальт (см. структуру 16). Наиболее важным лигандом, который содержится в полипептидных цепях белков, является имидазол — боковая группа аминокислоты гистидина (см. табл. 19.3, рис. 19.3, 19.4, 19.6, 19.9 и 19.10, цикл 19.1, структуры 4 и 5). Отметим также, что родственный бензимидазольный лиганд координирует атом кобальта в коферменте B_{12} (см. структуру 16).
- 19.18** Регулирование скручивания белковой цепи ионом металла включает реакции быстрого лигандного обмена в пределах координационной сферы иона металла (т.е. диссоциация и ассоциация воды, а также диссоциация и ассоциация боковых цепей белковой молекулы; см. разд. 19.2). Следовательно, требуются лабильные ионы металлов. Изучение рис. 7.25 показывает, что Be^{2+} , Al^{3+} и Cr^{3+} подвергаются лигандному обмену с H_2O весьма медленно, в то время как реакции лигандного обмена с участием ионов Ca^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} протекают на много порядков быстрее. Кроме того, незначительная роль бериллия в металлобиомолекулах связана с его очень низким содержанием в земной коре; он малодоступен для поглощения организмами.
- 19.19** Четыре полипептида, которые окружают четыре порфириновых комплекса железа(II) в молекуле гемоглобина, служат для нескольких целей. С точки зрения стерического затруднения, они играют важную роль в обратимом присоединении O_2 к гемоглобину. Реакция O_2 со стерически незатрудненным модельным порфириновым комплексом железа(II) необратима, при этом образуется $\mu\text{-O}^{2-}$ -дипорфириновый комплекс (см. структуру 3). Следовательно, стерические затруднения предотвращают сближение двух порфириновых комплексов в гемоглобине, препятствуя образованию неактивного $\mu\text{-O}^{2-}$ -комплекса.

- 19.20** Имеется несколько существенных отличий. Наиболее очевидное состоит в том, что гемоглобин содержит четыре субъединицы, каждая из которых состоит из полипептида и порфиринового комплекса железа(II), а миоглобин состоит из единственного полипептида и порфиринового комплекса железа. При связывании O_2 с гемоглобином проявляется кооперативный эффект (т. е. связывание кислорода одним железопорфириновым фрагментом действует на сродство к O_2 других порфириновых фрагментов), в то время как в миоглобине такой эффект отсутствует. Связывание O_2 с гемоглобином зависит от pH, а с миоглобином не зависит.
- 19.21** Связывание π -кислотных лигандов, отличных от O_2 , порфириновыми комплексами железа(II) в гемоглобине и миоглобине обсуждается в разд. 19.3,а. Связывание CO с атомом железа мешает связыванию кислорода (CO связывается прочнее, чем O_2). Следовательно, CO может помешать переносу O_2 из легких в другие ткани млекопитающих, прерывая производящую энергию дыхательную цепь и обрекая клетку на гибель.
- 19.22** Роль иона Zn^{2+} в качестве каталитического центра во многих гидролитических ферментах обусловлена, во-первых, его свойствами пограничной кислоты Льюиса (т. е. он не является ни очень жесткой, ни очень мягкой кислотой Льюиса). По этой причине он может координировать широкий ряд биологических лигандов. Во-вторых, Zn^{2+} координирует лиганды более прочно, чем многие другие двухвалентные ионы металлов d -блока (см. рис. 7.24). В-третьих, ион Zn^{2+} подвергается более быстрому лигандному обмену, чем многие другие двухвалентные ионы металлов d -блока (см. рис. 7.25). Лабильность — очень важный параметр в каталитическом цикле (см. рис. 17.1).
- 19.23** Белки, содержащие железо и серу, действуют в окислительно-восстановительном катализе, потому что они идеально подходят для реакций внешнесферного переноса электронов. Длины связей и углы в железо-серных комплексах не меняются существенно при их переходах из одной степени окисления в другую, и очень малые структурные изменения позволяют реакциям электронного переноса протекать очень быстро (см. разд. 14.13).
- 19.24** В соответствии с циклом 19.3, ионы Mn в ФСII образуют октаэдрические комплексы преимущественно с кислородсодержащими лигандами, такими как H_2O , OH^- , O^{2-} , RCO_2^- и O_2 .
- 19.25** Марганец больше подходит по двум основным причинам. Во-первых, марганец более жесткий, чем никель или медь (см. разд. 5.12), поэтому он более прочно, чем медь или никель, связывается со многими кислородсодержащими лигандами в ФСII, включая H_2O , OH^- , O^{2-} , RCO_2^- и O_2 (см. цикл 19.3). Во-вторых, Ni^{2+} достаточно трудно и окисляется, и восстанавливается, когда образует комплексы с кислородными лигандами, что делает его неподходящим на роль окислительно-

восстановительного центра в ФСII. Хотя Cu^{2+} обратимо восстанавливается до Cu^+ во многих окислительно-восстановительных белках, Cu^+ еще мягче, чем Cu^{2+} . Следовательно, координация мягких лигандов может конкурировать с координацией жесткого лиганда H_2O к Cu^+ .

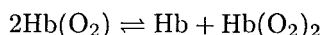
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1 В соответствии с табл. 19.1, кремний, алюминий и титан широко распространены в земной коре, но достаточно редко встречаются в биомолекулах. Предложите причины отсутствия биологических процессов, включающих эти три элемента. Один из этих трех элементов несет биологическую функцию в некоторых организмах. Какой это элемент, какова его роль?
- 2 Хотя синтетические кобальтсодержащие переносчики кислорода были получены и исследованы, природа не предусмотрела использование кобальта для обратимого связывания кислорода в белках. Предложите возможные объяснения этого факта. Подсказка: проанализируйте смысл рис. 19.7.
- 3 Щелочная фосфатаза — это цинковый фермент, который активен в щелочном растворе. Она катализирует реакции типа



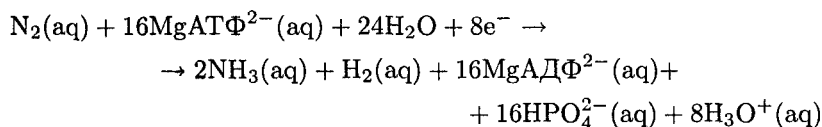
Предложите роль цинка в реакциях этого типа. Используя структуры, предложите каталитический цикл.

- 4 Будет ли константа равновесия для следующей реакции больше 1 или меньше? Ответ поясните.



- 5 Токсичность монооксида углерода связана с его высоким сродством к гемоглобину и миоглобину. Это сродство, однако, намного меньше, чем сродство CO к модельным порфириновым комплексам $\text{Fe}(\text{II})$. Рассмотрите связывание CO и O_2 с ионами металлов (см. рис. 19.2 и структуру 5) и предположите, как форма внутренней полости (гемового кармана) в связывающих кислород белках может противостоять CO и благоприятствовать O_2 . (Это важное свойство гемовых белков, поскольку в большинстве организмов существует небольшая естественная концентрация CO , обусловленная другими метаболическими процессами.)
- 6 Какие свойства железа и меди делают их удобными для окислительно-восстановительных процессов в биологических системах? Столь же пригодны рутений и золото?
- 7 Координационная геометрия Fe^{3+} в негемовых железосодержащих белках очень разнообразна. Почему нельзя предположить то же самое для Co^{3+} ?

- 8 В зависимости от типа окружения кластера $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{n-}$ в ферредоксинах (белках, переносящих электроны) некоторые белки переходят между окислительными уровнями $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^-/\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{2-}$, а некоторые между окислительными уровнями $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{2-}/\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{3-}$. Определите среднюю степень окисления атомов железа в этих трех разных кластерах. Когда белки первой группы денатурируются (развертываются), остаются доступными только окислительные уровни $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{2-}$ и $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4^{3-}$. Рассмотрите два типа окружения белков с учетом сольватации и водородных связей.
- 9 Обратитесь к рис. 19.12. В дополнение к макроциклу гема атом железа во многих цитохромах *b* имеет два имидазольных донорных лиганда (из аминокислоты гистидина) в аксиальных позициях. Напротив, в цитохромах *c* аксиальными донорными лигандами являются функциональные группы одной аминокислоты гистидин и одной аминокислоты метионин. Объясните разницу в окислительно-восстановительных потенциалах для этих двух классов белков, переносящих электроны.
- 10 Рассмотрите полное уравнение для процесса фиксации азота нитрогеназой:



Оцените значение ΔG° (pH 7) для этой полуреакции восстановления, используя цикл Борна-Габера. Свободная энергия гидратации аммиака равна $-26,8$ кДж/моль. Свободная энергия гидратации азота и водорода составляет приблизительно $+17$ кДж/моль.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
БЛАГОДАРНОСТИ	6
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	7
ГЛАВА 2. СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	19
ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	32
ГЛАВА 4. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ.....	48
ГЛАВА 5. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ	59
ГЛАВА 6. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ.....	79
ГЛАВА 7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ <i>d</i> -МЕТАЛЛОВ.....	95
ГЛАВА 8. ВОДОРОД	118
ГЛАВА 9. МЕТАЛЛЫ	127
ГЛАВА 10. ГРУППЫ БОРА И УГЛЕРОДА.....	142
ГЛАВА 11. ГРУППЫ АЗОТА И КИСЛОРОДА	155
ГЛАВА 12. ГАЛОГЕНЫ И БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ.....	167
ГЛАВА 13. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	180
ГЛАВА 14. МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>d</i> -МЕТАЛЛОВ	192
ГЛАВА 15. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП	205
ГЛАВА 16. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ <i>d</i> - И <i>f</i> -БЛОКОВ.....	220
ГЛАВА 17. КАТАЛИЗ	239
ГЛАВА 18. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	250
ГЛАВА 19. БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	260

Серия: Лучший зарубежный учебник

Учебное издание

Штраусс Стивен

РЕШЕБНИК

к учебнику

«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Д. Шрайвера, П. Эткинса

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Ведущий редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *П. Инфантэ*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *В. Н. Титаренко* в пакете Т_ЕХ

Подписано к печати 3.08.04. Формат 70х100¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Гарнитура Computer Modern. Объем 8,50 бум. л. Усл. печ. л. 21,10. Уч.-изд. л. 16,73.
Изд. № 3/9873. Тираж 2500 экз. Заказ 8387.

Издательство «Мир»

Министерства культуры и средств массовых коммуникаций РФ
107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Диалозитивы изготовлены в издательстве «Мир»

Отпечатано с готовых диалозитивов
в ГУП «Брянское областное полиграфическое объединение»
241019, г. Брянск, пр-т Ст. Димитрова, 40

Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса, г/моль	Элемент	Символ	Атомный номер	Атомная масса, г/моль
Азот	N	7	14,01	Неодим	Nd	60	144,24
Актиний	Ac	89	227,03	Неон	Ne	10	20,18
Алюминий	Al	13	26,98	Нептуний	Np	93	237,05
Америций	Am	95	243,06	Никель	Ni	28	58,69
Аргон	Ar	18	39,95	Ниобий	Nb	41	92,91
Астат	At	85	210	Нобелий	No	102	259,10
Барий	Ba	56	137,34	Олово	Sn	50	118,71
Бериллий	Be	4	9,01	Осмий	Os	76	190,2
Берклий	Bk	97	247,07	Палладий	Pd	46	106,4
Бор	B	5	10,81	Платина	Pt	78	195,09
Борий	Bh	107		Плутоний	Pu	94	239,05
Бром	Br	35	79,90	Полоний	Po	84	208,98
Ванадий	V	23	50,94	Празеодим	Pr	59	140,91
Висмут	Bi	83	208,98	Прометий	Pm	61	146,92
Водород	H	1	1,008	Протактиний	Pa	91	231,04
Вольфрам	W	74	183,85	Радий	Ra	88	226,03
Гадолиний	Gd	64	157,25	Радон	Rn	86	222
Галлий	Ga	31	69,72	Резерфордий	Rf	104	
Гафний	Hf	72	178,49	Рений	Re	75	186,2
Гелий	He	2	4,00	Родий	Rh	45	102,91
Германий	Ge	32	72,59	Ртуть	Hg	80	200,59
Гольмий	Ho	67	164,93	Рубидий	Rb	37	85,47
Диспрозий	Dy	66	162,50	Рутений	Ru	44	101,07
Дубний	Db	105		Самарий	Sm	62	150,35
Европий	Eu	63	151,96	Свинец	Pb	82	207,19
Железо	Fe	26	55,85	Селен	Se	34	78,96
Золото	Au	79	196,97	Сера	S	16	32,07
Индий	In	49	114,82	Серебро	Ag	47	107,87
Иод	I	53	126,90	Сиборгий	Sg	106	
Иридий	Ir	77	192,2	Скандий	Sc	21	44,96
Иттербий	Yb	70	173,04	Стронций	Sr	38	87,62
Иттрий	Y	39	88,91	Сурьма	Sb	51	121,75
Кадмий	Cd	48	112,40	Таллий	Tl	81	204,37
Калий	K	19	39,10	Тантал	Ta	73	180,95
Калифорний	Cf	98	251,08	Теллур	Te	52	127,60
Кальций	Ca	20	40,08	Тербий	Tb	65	158,92
Кислород	O	8	16,00	Технеций	Tc	43	98,91
Кобальт	Co	27	58,93	Титан	Ti	22	47,88
Кремний	Si	14	28,09	Торий	Th	90	232,04
Криптон	Kr	36	83,80	Тулий	Tm	69	168,93
Ксенон	Xe	54	131,30	Углерод	C	6	12,01
Кюрий	Cm	96	247,07	Уран	U	92	238,03
Лантан	La	57	138,90	Фермий	Fm	100	257,10
Литий	Li	3	6,94	Фосфор	P	15	30,97
Лоуренсий	Lr	103	260,10	Франций	Fr	87	223
Лютеций	Lu	71	174,97	Фтор	F	9	19,00
Магний	Mg	12	24,30	Хассий	Hs	108	
Марганец	Mn	25	54,94	Хлор	Cl	17	35,45
Медь	Cu	29	63,55	Хром	Cr	24	52,00
Мейтнерий	Mt	109		Цезий	Cs	55	132,90
Менделевий	Md	101	258,10	Церий	Ce	58	140,12
Молибден	Mo	42	95,94	Цинк	Zn	30	65,39
Мышьяк	As	33	74,92	Цирконий	Zr	40	91,22
Натрий	Na	11	22,99	Эйнштейний	Es	99	252,08
				Эрбий	Er	68	167,26

ЛУЧШИЙ
ЗАРУБЕЖНЫЙ
УЧЕБНИК

РЕШЕБНИК

к учебнику

«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

Д. Шрайвера и П. Эткинса

“Решебник” подготовлен как дополнение к учебнику “Неорганическая химия” Д.Шрайвера, П.Эткинса (в двух томах). Подробные ответы на вопросы и решения к упражнениям расположены по главам в соответствии со структурой учебника. В “Решебник” включены также дополнительные контрольные вопросы для самостоятельной работы.

ISBN 5-03-003711-X



9 785030 037110