

ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

| | | | |
|-----------|-----------|-------|--|
| 3,01 | 9,01 | | |
| 4 | 4 | | |
| 6,94 | 9,01 | | |
| 1,97 | 1,47 | | |
| ЛИТИЙ | БЕРИЛЛИЙ | | |
| 22,989768 | 24,3050 | | |
| 11 | 12 | | |
| 1,23 | 1,23 | | |
| НАТРИЙ | МАГНИЙ | | |
| 40,078 | 44,955910 | 47,88 | |
| 20 | 21 | 22 | |
| 1,20 | 1,20 | 1,20 | |
| КАЛЬЦИЙ | СКАНДИЙ | | |
| 88,90585 | | | |
| 39 | | | |

Н. ГРИНВУД
А. ЭРШО

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

1

**ХИМИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ**

CHEMISTRY OF THE ELEMENTS

Second Edition

N. N. Greenwood and A. Earnshaw

School of Chemistry
University of Leeds, U.K.

BUTTERWORT
HEINEMAN

Oxford Amsterdam Boston London New York Paris
San Diego San Francisco Singapore Sydney Tokyo



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Н. Гринвуд, А. Эрншо

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В двух томах

1

5-е издание, исправленное

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



Москва
Лаборатория знаний

УДК 541
ББК 24.12я2
Г82

Серия основана в 2006 г.

Гринвуд Н.

Г82 Химия элементов : в 2 т. Т. 1 / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. — 5-е изд., испр. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 607 с. : ил. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-00101-305-1 (Т. 1)

ISBN 978-5-00101-304-4

В фундаментальном учебном издании английских авторов химия элементов представлена как развивающаяся дисциплина, объединяющая разные области науки, — неорганическая, аналитическая, теоретическая, металлоорганическая, бионеорганическая химия и химическая технология. Огромный фактический материал изложен в рамках современных теоретических концепций. Вводные главы посвящены общим вопросам: происхождение и распространенность элементов, периодичность изменения химических свойств в зависимости от положения элемента в Периодической системе. В последующих главах систематически изложена химия одного из элементов или группы родственных элементов. Книга хорошо иллюстрирована, содержит обширный справочный материал и подробную библиографию.

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

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

**УДК 541
ББК 24.12я2**

Редакция благодарит за помощь в переиздании Полторака Павла Андреевича

Учебное издание

Серия: «Лучший зарубежный учебник»

**Гринвуд Норман
Эрншо Алан**

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В двух томах

Том 1

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *И. Е. Марев, Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *О. А. Пелтченко*

Подписано в печать 24.09.20. Формат 84×108/16.

Усл. печ. л. 63,84. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Copyright © 1984, 1997, Elsevier Ltd. All rights reserved

This edition of *Chemistry of the Elements* by N. N. Greenwood and A. Earnshaw, ISBN 978-0750633659, is published by arrangement with Elsevier Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, England.

Это издание *Chemistry of the Elements* авторов Н. Н. Гринвуда и А. Эрншо опубликовано в соответствии с соглашением с издательством Elsevier Ltd.

© Перевод, оформление, Лаборатория знаний, 2021

ISBN 978-5-00101-305-1 (Т. 1)

ISBN 978-5-00101-304-4

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ | 5 |
| ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ | 7 |
| ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ | 8 |
| ГЛАВА 1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ. ИЗОТОПЫ И АТОМНЫЕ МАССЫ | 10 |
| 1.1. Введение | 10 |
| 1.2. Происхождение Вселенной | 10 |
| 1.3. Распространенность элементов во Вселенной | 11 |
| 1.4. Эволюция звезд и их спектральные классы | 14 |
| 1.5. Синтез элементов | 17 |
| 1.5.1. Горение водорода | 17 |
| 1.5.2. Горение гелия и углерода | 18 |
| 1.5.3. α -Процесс | 19 |
| 1.5.4. e -Процесс (равновесный процесс) | 20 |
| 1.5.5. s -, r -Процессы (медленный и быстрый захват нейтронов) | 20 |
| 1.5.6. p -Процесс (захват протона) | 21 |
| 1.5.7. x -Процесс | 21 |
| 1.6. Атомные массы | 23 |
| 1.6.1. Неопределенность атомных масс | 24 |
| 1.6.2. Проблема радиоактивных элементов | 26 |
| Литература | 27 |
| ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА | 28 |
| 2.1. Введение | 28 |
| 2.2. Электронное строение атомов | 28 |
| 2.3. Периодическое изменение свойств элементов | 30 |
| 2.3.1. Изменение атомных и физических свойств | 30 |
| 2.3.2. Закономерности в изменении химических свойств | 33 |
| 2.4. Предсказание новых элементов и соединений | 35 |
| Литература | 38 |
| ГЛАВА 3. ВОДОРОД | 39 |
| 3.1. Введение | 39 |
| 3.2. Атомные и физические свойства водорода | 40 |
| 3.2.1. Изотопы водорода | 40 |
| 3.2.2. Орто- и пара-водород | 41 |
| 3.2.3. Ионизированные формы водорода | 43 |
| 3.3. Получение, производство и применение | 44 |
| 3.3.1. Водород | 44 |
| 3.3.2. Дейтерий | 46 |
| 3.3.3. Тритий | 46 |
| 3.4. Химические свойства | 49 |
| 3.4.1. Координационная химия водорода | 50 |
| 3.5. Протонные кислоты и основания | 53 |
| 3.6. Водородная связь | 57 |
| 3.6.1. Влияние на свойства | 58 |
| 3.6.2. Влияние на структуру | 61 |
| 3.6.3. Прочность водородных связей и их теоретическое описание | 65 |
| 3.7. Водородные соединения элементов | 68 |
| Литература | 71 |

| | |
|---|-----|
| ГЛАВА 4. ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ И ФРАНЦИЙ | 74 |
| 4.1. Введение | 74 |
| 4.2. Элементы | 74 |
| 4.2.1. Открытие и выделение | 74 |
| 4.2.2. Распространенность и нахождение в природе | 75 |
| 4.2.3. Производство и использование металлов | 76 |
| 4.2.4. Атомные и физические свойства | 80 |
| 4.2.5. Химические свойства | 81 |
| 4.2.6. Растворы в жидком аммиаке и других растворителях | 82 |
| 4.3. Соединения | 84 |
| 4.3.1. Модель ионной связи | 84 |
| 4.3.2. Галогениды и гидриды | 86 |
| 4.3.3. Оксиды, пероксиды, надпероксиды и субоксиды | 88 |
| 4.3.4. Гидроксиды | 90 |
| 4.3.5. Соли оксокислот и другие соединения | 91 |
| 4.3.6. Координационная химия | 94 |
| 4.3.7. Имиды, амиды и родственные соединения | 101 |
| 4.3.8. Металлоорганические соединения | 104 |
| Литература | 107 |
| ГЛАВА 5. БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ И РАДИЙ | 110 |
| 5.1. Введение | 110 |
| 5.2. Элементы | 111 |
| 5.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 111 |
| 5.2.2. Производство и применение металлов | 112 |
| 5.2.3. Атомные и физические свойства | 113 |
| 5.2.4. Химические свойства | 115 |
| 5.3. Соединения | 115 |
| 5.3.1. Введение | 115 |
| 5.3.2. Гидриды и галогениды | 117 |
| 5.3.3. Оксиды и гидроксиды | 121 |
| 5.3.4. Соли оксокислот и координационные соединения | 123 |
| 5.3.5. Металлоорганические соединения | 126 |
| Бериллий | 126 |
| Магний | 131 |
| Кальций, стронций и барий | 136 |
| Литература | 137 |
| ГЛАВА 6. БОР | 139 |
| 6.1. Введение | 139 |
| 6.2. Бор [1] | 139 |
| 6.2.1. Выделение и очистка простого вещества | 139 |
| 6.2.2. Структура кристаллического бора | 140 |
| 6.2.3. Атомные и физические свойства бора | 142 |
| 6.2.4. Химические свойства | 144 |
| 6.3. Бориды | 145 |
| 6.3.1. Введение | 145 |
| 6.3.2. Получение и стехиометрия | 145 |
| 6.3.3. Структуры боридов | 146 |
| 6.4. Бораны (гидриды бора) | 150 |
| 6.4.1. Введение | 150 |
| 6.4.2. Образование связей и топология | 156 |
| 6.4.3. Получение и свойства боранов | 160 |
| 6.4.4. Химия малых боранов и борогидридных анионов (B_1-B_4) | 161 |
| 6.4.5. Бораны и борогидридные анионы среднего размера (B_5-B_9) | 167 |
| 6.4.6. Химия нидо-декаборана $B_{10}H_{14}$ | 169 |
| 6.4.7. Химия клозо- $B_nH_n^{2-}$ | 174 |
| 6.5. Карбораны | 175 |

| | |
|--|------------|
| 6.6. Металлокарбораны | 182 |
| 6.7. Галогениды бора | 187 |
| 6.7.1. Тригалогениды бора | 187 |
| 6.7.2. Низшие галогениды бора | 191 |
| 6.8. Кислородные соединения бора | 194 |
| 6.8.1. Оксиды и оксокислоты бора | 194 |
| 6.8.2. Бораты | 196 |
| 6.8.3. Органические соединения со связью бор–кислород | 198 |
| 6.9. Соединения бора с азотом | 198 |
| 6.10. Другие соединения бора | 202 |
| 6.10.1. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами фосфора, мышьяка или сурьмы | 202 |
| 6.10.2. Соединения, содержащие связи атомов бора с атомами серы, селена и теллура | 203 |
| Литература | 205 |
| ГЛАВА 7. АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ И ТАЛЛИЙ | 208 |
| 7.1. Введение | 208 |
| 7.2. Элементы | 209 |
| 7.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 209 |
| 7.2.2. Получение и использование металлов | 210 |
| 7.2.3. Атомные и физические свойства | 213 |
| 7.2.4. Химические свойства | 216 |
| 7.3. Соединения | 218 |
| 7.3.1. Гидриды и родственные соединения | 218 |
| 7.3.2. Галогениды и галогенидные комплексы | 223 |
| Тригалогениды алюминия | 223 |
| Тригалогениды галлия, индия и таллия | 226 |
| Низшие галогениды галлия, индия и таллия | 229 |
| 7.3.3. Оксиды и гидроксиды | 231 |
| 7.3.4. Тройные и более сложные оксиды | 235 |
| Шпинели и родственные соединения | 235 |
| Натриевый β -глинозем и родственные фазы | 237 |
| Алюминат трикальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ | 238 |
| 7.3.5. Другие неорганические соединения | 239 |
| Халькогениды | 239 |
| Соединения, содержащие связи с N, P, As, Sb или Bi | 242 |
| Некоторые соединения с необычной стереохимией | 243 |
| 7.3.6. Металлоорганические соединения | 245 |
| Алюминийорганические соединения | 245 |
| Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия | 249 |
| Гетероциклы и кластеры со связью Al-N_6 | 251 |
| Литература | 253 |
| ГЛАВА 8. УГЛЕРОД | 255 |
| 8.1. Введение | 255 |
| 8.2. Углерод | 256 |
| 8.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 256 |
| 8.2.2. Аллотропные формы | 260 |
| 8.2.3. Атомные и физические свойства | 262 |
| 8.2.4. Фуллерены | 264 |
| Строение фуллеренов | 266 |
| Другие аллотропные формы углерода | 267 |
| Химия фуллеренов | 268 |
| 8.2.5. Химические свойства углерода | 273 |
| 8.3. Соединения включения графита | 276 |
| 8.4. Карбиды | 280 |
| Металлокарбоздрены (меткары) | 283 |
| 8.5. Гидриды, галогениды и оксогалогениды | 284 |
| 8.6. Оксиды и карбонаты | 288 |

| | |
|--|------------|
| 8.7. Халькогениды и родственные соединения | 295 |
| 8.8. Цианиды и другие соединения со связью углерод-азот | 299 |
| 8.9. Металлоорганические соединения | 305 |
| Литература | 305 |
| ГЛАВА 9. КРЕМНИЙ | 310 |
| 9.1. Введение | 310 |
| 9.2. Кремний | 311 |
| 9.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 311 |
| 9.2.2. Выделение, промышленное производство и технологическое применение | 311 |
| 9.2.3. Атомные и физические свойства | 312 |
| 9.2.4. Химические свойства | 313 |
| 9.3. Соединения | 316 |
| 9.3.1. Силициды | 316 |
| 9.3.2. Гидриды кремния (силаны) | 317 |
| 9.3.3. Галогениды кремния и родственные комплексы | 320 |
| 9.3.4. Диоксид кремния и кремниевые кислоты | 322 |
| 9.3.5. Силикатные минералы | 326 |
| Силикаты, содержащие дискретные анионы (островные силикаты) | 327 |
| Цепочечные силикаты | 328 |
| Слоистые силикаты | 329 |
| Каркасные силикаты | 334 |
| 9.3.6. Другие неорганические соединения кремния | 338 |
| 9.3.7. Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе (силиконы) | 340 |
| Литература | 344 |
| ГЛАВА 10. ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ | 347 |
| 10.1. Введение | 347 |
| 10.2. Элементы | 348 |
| 10.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 348 |
| 10.2.2. Производство и применение простых веществ | 348 |
| 10.2.3. Атомные и физические свойства | 350 |
| 10.2.4. Химические свойства | 352 |
| 10.3. Соединения | 353 |
| 10.3.1. Гидриды и гидрогалогениды | 353 |
| 10.3.2. Галогениды и родственные комплексы | 354 |
| Галогениды германия | 355 |
| Галогениды олова | 356 |
| Галогениды свинца | 359 |
| 10.3.3. Оксиды и гидроксиды | 360 |
| 10.3.4. Производные оксокислот | 363 |
| 10.3.5. Другие неорганические соединения | 366 |
| 10.3.6. Связи металл–металл, кластеры | 368 |
| 10.3.7. Металлоорганические соединения | 371 |
| Германий | 371 |
| Олово | 374 |
| Свинец | 377 |
| Литература | 379 |
| ГЛАВА 11. АЗОТ | 382 |
| 11.1. Введение | 382 |
| 11.2. Элемент | 383 |
| 11.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 383 |
| 11.2.2. Производство и использование азота | 386 |
| 11.2.3. Атомные и физические свойства | 387 |
| 11.2.4. Химические свойства | 387 |
| 11.3. Соединения | 391 |
| 11.3.1. Нитриды, азиды и нитридокомплексы | 391 |

| | |
|---|------------|
| 11.3.2. Аммиак и соли аммония | 394 |
| Жидкий аммиак как растворитель | 397 |
| 11.3.3. Другие гидриды азота | 399 |
| Гидразин | 400 |
| Гидроксиламин | 403 |
| Азид водорода | 405 |
| 11.3.4. Термодинамические соотношения между N-содержащими частицами | 406 |
| 11.3.5. Галогениды азота и родственные соединения | 410 |
| 11.3.6. Оксиды азота | 414 |
| Закись азота (монооксид диазота) N_2O | 414 |
| Оксид азота (монооксид азота) NO | 416 |
| Триоксид диазота N_2O_3 | 423 |
| Диоксид азота NO_2 и тетраоксид диазота N_2O_4 | 424 |
| Пентаоксид диазота N_2O_5 и триоксид азота NO_3 | 427 |
| 11.3.7. Оксокислоты, оксоанионы и соли оксокислот азота | 428 |
| Азотноватистая кислота и гипонитриты | 428 |
| Азотистая кислота и нитриты | 430 |
| Азотная кислота и нитраты | 433 |
| Ортонитраты $M_3^I NO_4$ | 439 |
| Литература | 440 |
| ГЛАВА 12. ФОСФОР | 444 |
| 12.1. Введение | 444 |
| 12.2. Элемент | 446 |
| 12.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 446 |
| 12.2.2. Производство и применение фосфора в виде простого вещества | 449 |
| 12.2.3. Аллотропные формы фосфора | 449 |
| 12.2.4. Атомные и физические свойства | 452 |
| 12.2.5. Химические свойства и стереохимия | 453 |
| 12.3. Соединения фосфора | 457 |
| 12.3.1. Фосфины | 457 |
| 12.3.2. Фосфин и его производные | 460 |
| 12.3.3. Галогениды фосфора | 462 |
| Тригалогениды фосфора | 463 |
| Тетрагалогениды дифосфора и другие низшие галогениды фосфора | 465 |
| Пентагалогениды фосфора | 465 |
| Псевдогалогениды фосфора(III) | 468 |
| 12.3.4. Оксогалогениды и тиогалогениды фосфора | 468 |
| 12.3.5. Оксиды, сульфиды, селениды фосфора и их производные | 469 |
| Оксиды | 470 |
| Сульфиды | 472 |
| Оксосульфиды | 475 |
| 12.3.6. Оксокислоты фосфора и их соли | 475 |
| Гипофосфористая кислота и гипофосфиты $[H_2PO(OH)]$ и $[H_2PO_2^-]$ | 478 |
| Фосфористая кислота и фосфиты $[HPO(OH)_2]$ и $[HPO_3^{2-}]$ | 479 |
| Гипофосфорная кислота ($H_4P_2O_6$) и гипофосфаты | 480 |
| Другие низшие оксокислоты фосфора | 481 |
| Фосфорные кислоты | 481 |
| Ортофосфаты | 487 |
| Цепочечные полифосфаты | 490 |
| цикло-Полифосфорные кислоты и цикло-полифосфаты | 493 |
| 12.3.7. Соединения со связями фосфор–азот | 494 |
| Циклофосфазаны | 496 |
| Фосфазены | 496 |
| Полифосфазены | 498 |
| 12.3.8. Фосфорорганические соединения | 504 |
| Литература | 507 |

| | |
|--|-----|
| ГЛАВА 13. МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ | 511 |
| 13.1. Введение | 511 |
| 13.2. Элементы | 512 |
| 13.2.1. Распространенность, нахождение в природе и получение | 512 |
| 13.2.2. Атомные и физические свойства | 514 |
| 13.2.3. Химические свойства и общие групповые закономерности | 516 |
| 13.3. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута | 518 |
| 13.3.1. Интерметаллические соединения и сплавы | 518 |
| 13.3.2. Гидриды мышьяка, сурьмы и висмута | 519 |
| 13.3.3. Галогениды и их производные | 521 |
| Тригалогениды MX_3 | 522 |
| Пентагалогениды MX_5 | 524 |
| Смешанные и низшие галогениды | 525 |
| Галогенидные комплексы M^{III} и M^V | 527 |
| Оксогалогениды | 531 |
| 13.3.4. Оксиды и оксосоединения | 533 |
| Оксосоединения M^{III} | 533 |
| Оксиды со смешанной валентностью элемента | 536 |
| Оксосоединения M^V | 537 |
| 13.3.5. Сульфиды и родственные соединения | 539 |
| 13.3.6. Связи металл–металл и кластеры | 542 |
| 13.3.7. Другие неорганические соединения | 549 |
| 13.3.8. Металлоорганические соединения | 550 |
| Органические производные As^{III} | 550 |
| Органические производные As^V | 551 |
| Физиологическое действие мышьяксодержащих соединений | 552 |
| Сурьмаорганические и висмуторганические соединения | 554 |
| Литература | 556 |
| ГЛАВА 14. КИСЛОРОД | 560 |
| 14.1. Элемент | 560 |
| 14.1.1. Введение | 560 |
| 14.1.2. Распространение в природе | 561 |
| 14.1.3. Получение | 562 |
| 14.1.4. Атомные и физические свойства | 563 |
| 14.1.5. Другие формы кислорода | 566 |
| Озон | 566 |
| Атомарный кислород | 570 |
| 14.1.6. Химические свойства дикислорода O_2 | 570 |
| 14.2. Соединения кислорода | 573 |
| 14.2.1. Координационная химия: кислород в роли лиганда | 573 |
| 14.2.2. Вода | 577 |
| Введение | 577 |
| Распространение воды в природе и ее запасы | 578 |
| Физические свойства и строение | 579 |
| Кристаллизационная вода, аквакомплексы и твердые гидраты | 581 |
| Химические свойства | 583 |
| Поливода | 588 |
| 14.2.3. Пероксид водорода | 588 |
| Физические свойства | 588 |
| Химические свойства | 589 |
| 14.2.4. Фториды кислорода | 592 |
| 14.2.5. Оксиды | 594 |
| Различные варианты классификации | 594 |
| Нестехиометрия | 596 |
| Литература | 598 |

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

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

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

— вынесение на первый план фактических сторон излагаемого предмета, а не покоящихся на этих основаниях теоретических концепций (впрочем,

утверждение авторов об «эфемерности» любых теорий представляется излишне категоричным);

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

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

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

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

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

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

изучения химии к самостоятельной творческой работе в науке.

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

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

В.А. Михайлов

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

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

Основной план книги остался неизменным, лишь раздел о химии металлоорганических соединений был изъят из главы 8 («Углерод») и включен вместе с кратким изложением других аспектов координационной химии в переработанную главу 19. Однако химия даже самых простых с точки зрения химика элементов за последние годы существенно обогатилась, а иногда даже претерпела драматические изменения. Так, современную сложную химию щелочных металлов нельзя было даже представить десять или двадцать лет тому назад; например, для лития в настоящее время известно по меньшей мере 20 способов координации с координационными числами от 1 до 12. Известны соединения с *анионами* щелочных металлов и даже электриды. Аналогичным образом в химии металлоорганических соединений все боль-

ший интерес вызывают тяжелые элементы группы магния, особенно их соединения с крупными лигандами. Продолжает удивлять химиков бор, химия кластеров на его основе постоянно развивается и расширяется, так же как химия соединений, содержащих связь сера–азот, химия гетерополикислот, бионеорганическая химия многих элементов, химия соединений лантанидов в низких степенях окисления и т.д. Подобное утверждение верно для материала практически всех остальных глав вплоть до синтеза и определения свойств самого тяжелого из трансактинидных элементов с $Z=112$. Здесь уместно напомнить, что в настоящее время известно на 49 элементов больше, чем знал Менделеев (63 элемента), когда создавал свою периодическую систему элементов.

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

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

*Н.Н. Гринвуд
А. Эрншо
Август, 1997*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В этой книге мы попытались дать сбалансированный, последовательный и исчерпывающий обзор химии элементов для студентов и аспирантов. Рассматриваемая центральная область химии изобилует остроумными экспериментами, интригующими соединениями и волнующими новыми открытиями. Мы намеренно избегали термина «неорганическая химия», так как он выражает устаревший взгляд на химию, уже не соответствующий последним десятилетиям XX века. В соответствии с этим в химии элементов мы имеем дело не только с неорганической химией, но и с аналитической, теоретической, промышленной, металлоорганической или бионеорганической химией, а также с любыми другими из существующих ныне многочисленных областей химии.

Мы сознательно уделяем основное внимание химическим явлениям и фактическим основаниям предмета. Разумеется, химия элементов обсуждается в рамках принятых теоретических концепций, что придает тексту цельность и последовательность. Но при этом всегда на первый план выносятся то, что может быть названо «химической химией». Для этого есть несколько причин. Прежде всего, теории изменяются, а с фактами это происходит реже, поэтому более долговечны и полезны подходы, основанные на знании и понимании фактических оснований предмета. Мы признаем, конечно, что хотя сами факты не могут изменяться принципиально, их значение часто сильно меняется. Поэтому важно научить читателя правильно оценивать наблюдения и анализировать информацию, этому служат многочисленные примеры в тексте. Кроме того, методически неправильно сначала излагать научную теорию, а затем описывать эксперименты, которые должны ее подтвердить. Важно различать факты и теории и понимать, что теории по своей природе эфемерны и постоянно

изменяются. Наука продвигается вперед путем устранения ошибок, а не установления истин, и никакое количество экспериментов не может «подтвердить» теорию, можно лишь констатировать, что теория согласуется с уже известными фактами. (При более тщательном анализе мы убеждаемся также, что все факты уже отягощены теорией.)

Важно также осознать, что химия не представляет собой некий неизменный объем знаний, определяемый содержанием учебника. Химия возникла когда-то в прошлом и развивается в настоящее время в многочисленных направлениях. Это живая саморазвивающаяся дисциплина, и мы пытались передать это ощущение постоянного роста, обращаясь к истории предмета всякий раз, когда это было уместно. Химия элементов представлена логически и методически обоснованно, но изложение перемежается дополнительным материалом, который иллюстрирует, насыщает примерами, расширяет или иным образом обогащает обсуждаемый раздел химии.

Химия — это область человеческой деятельности, и ее достижения оказывают существенное влияние на нашу повседневную жизнь. Однако мы не позволяли себе увлечься сиюминутной «полезностью», ибо сегодняшнее полезное — это завтрашнее устарелое. В то же время в современном мире неразумно не признавать, что химия не только теоретически и эстетически привлекательна, но часто просто полезна. Это придает дополнительный интерес многим разделам химии элементов, которые, конечно же, во многом развиваются именно благодаря потребностям общества. Для многих людей именно потенциальная польза представляет наиболее привлекательный аспект предмета. Поэтому мы запросили у более чем 500 химических фирм во всем мире сведения о производимых или используемых ими химикатах, их коли-

чествах и назначении. Полученная обширная техническая информация оказалась бесценным источником данных при изложении химии элементов. Поскольку собственный педагогический опыт убедил нас в том, что студенты с трудом овладевают подобной информацией, мы распределили большую часть этого материала по всему тексту. Мы полагаем, что важно знать, получено ли данное соединение в количестве нескольких миллиграммов и, возможно, лишь один раз или же оно ежегодно производится в количестве многих тонн; кроме того, нужно знать и для каких целей оно производится.

Учебник, посвященный химии элементов, логично начать с вопросов: откуда произошли химические элементы? как они возникли? чем объясняется их наблюдаемая распространенность на Земле? что определяет их атомные массы? и т.п. Эти вопросы, хотя они обычно игнорируются в учебниках и трудны для ответа, являются в настоящее время предметом активных исследований. В первой главе нашей книги мы рассказываем, как современная наука пытается ответить на подобные вопросы. Далее следует краткое описание химической периодичности и периодической систе-

мы, и лишь после этого мы переходим к систематическому обсуждению химии отдельных элементов и взаимоотношений между элементами в группах.

Большую поддержку мы ощущали благодаря замечаниям и комментариям по отдельным главам, которые получали от многих коллег не только в Соединенном Королевстве, но и из Австралии, Канады, Дании, ФРГ, Японии, США и других стран. Мы полагаем, что предложенный нами новый подход большинством коллег будет воспринят с одобрением как основа для обсуждения чрезвычайно разнообразного поведения химических элементов и их соединений.

С огромным удовольствием мы выражаем благодарность персоналу библиотеки им. Эдварда Бойля в университете Лидса, который оказывал авторам неизменную помощь в течение многих лет работы над этой книгой. Нам хотелось бы также поблагодарить миссис Джейн Томас за ее настойчивость и выдающееся мастерство при подготовке рукописи к изданию. Без ее постоянной помощи и понимания со стороны наших семей мы не смогли бы завершить эту работу.

*Н.Н. Гринвуд
А. Эрншо*

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| | | 1 H 2 He | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uub | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | | | | | |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | | | | |

1 Происхождение элементов. Изотопы и атомные массы

1.1. Введение

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

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

1.2. Происхождение Вселенной

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

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

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

Две другие характеристики Вселенной также легко объясняются теорией Большого Взрыва. Во-первых, как было обнаружено Э. Хабблом в 1929 г., свет, получаемый Землей от далеких галактик, всегда тем более смещен к красному концу спектра, чем больше расстояние до его источника. Это означает, что Вселенная все еще расширяется, и обратная экстраполяция во времени после некоторых допущений показывает, что Большой Взрыв произошел около 15 млрд лет тому

назад. Независимые оценки возраста Вселенной, выполненные другими способами, неизменно приводят к близкому результату. Во-вторых, теория убедительно объясняет (скорее даже предсказывает) существование всемирного изотропного космического излучения со спектром черного тела. Это излучение (соответствующее по последним измерениям температуре $2,735 \pm 0,06$ К) было открыто в 1965 г. А. Пензиасом и Р. Вильсоном [2] и рассматривается как затухающий реликт Большого Взрыва. Ни одна из других предложенных к настоящему времени космологических теорий не может объяснить все эти разнообразные наблюдения.

1.3. Распространенность элементов во Вселенной

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

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

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

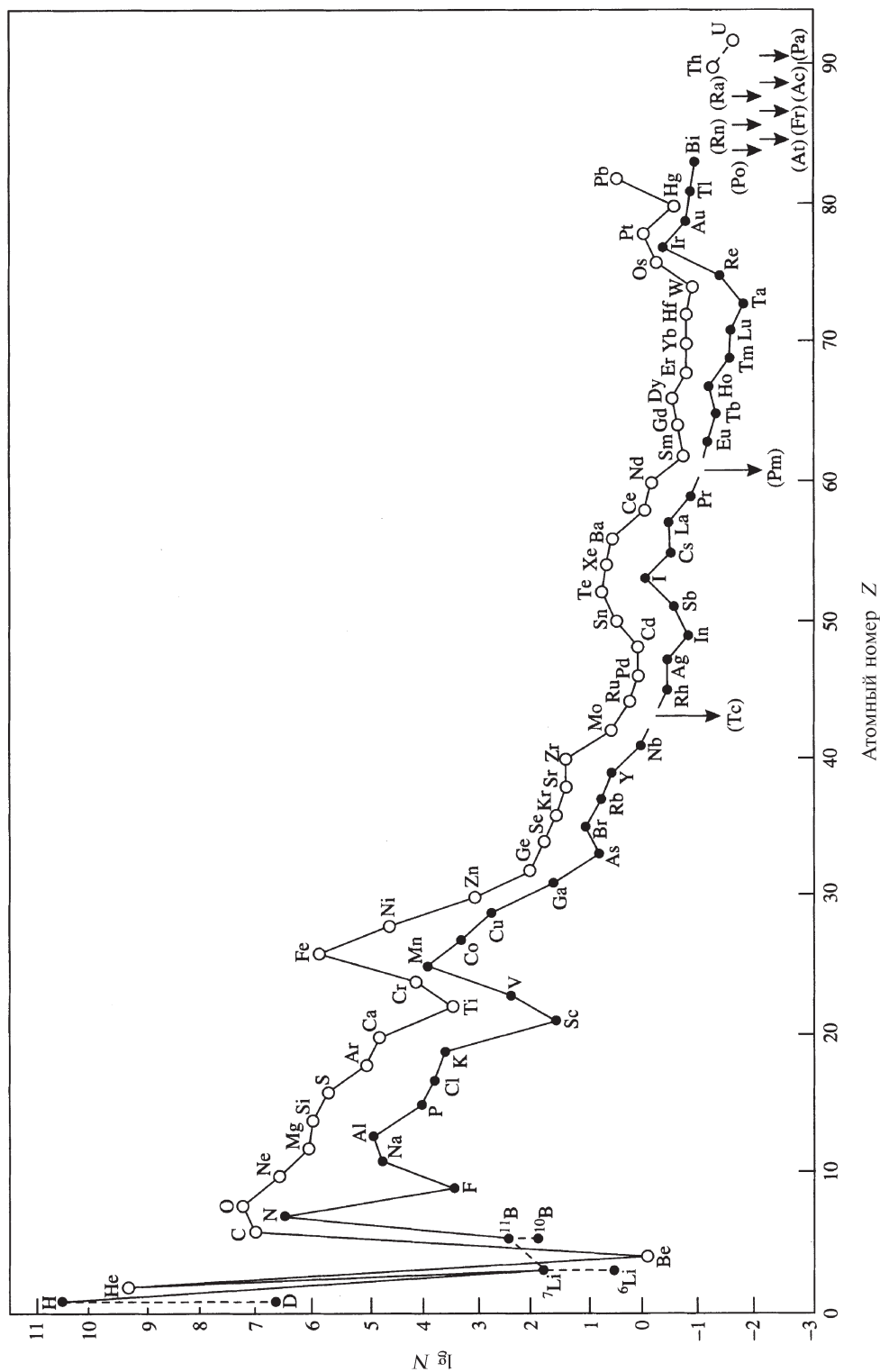


Рис. 1.1. Распространенность элементов во Вселенной как функция атомного номера Z . Распространенность выражена как число атомов на 10^6 атомов Si и отложена в логарифмической шкале [A.G.W. Cameron, Space Sci. Rev., 15, 121–146 (1973)], учтены также некоторые более новые данные)

после этого уменьшение замедляется и временами маскируется локальными флуктуациями;

- 2) в интервале Z от 23 до 28 присутствует явно выраженный пик, охватывающий V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; максимум этого пика приходится на Fe, распространенность которого примерно в 10^3 раз превышает значение, ожидаемое из общего хода кривой;
- 3) дейтерий (D), Li, Be и B — более редкие элементы по сравнению с соседними H, He, C и N;
- 4) среди более легких ядер (вплоть до Sc, $Z=21$) те из них, массы которых кратны 4, более распространены по сравнению с их соседями, например ^{16}O , ^{20}Ne , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Ar и ^{40}Ca (правило Г. Оддо, 1914);
- 5) атомы с четными A более распространены по сравнению с атомами с нечетными A (на рис. 1.1 это проявляется в виде смещения вверх кривой для четных Z , исключением является лишь бериллий с устойчивым изотопом ^9_4Be и несуществующим ^8_4Be).

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

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

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

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

Дополнение 1.1. Происхождение элементов — исторические вехи

| | | |
|------------|--|---|
| 1890-е гг. | Первые систематические исследования распространенности элементов на Земле | Ф. Кларк, Г. Вашингтон и др. |
| 1905 | Специальная теория относительности: $E=mc^2$ | А. Эйнштейн |
| 1911 | Ядерная модель атома | Э. Резерфорд |
| 1913 | Открытие изотопов у стабильного элемента (Ne) | Дж. Томсон |
| 1919 | Первая ядерная реакция $^{14}_7\text{N}(\alpha, p)^{17}_8\text{O}$ | Э. Резерфорд |
| 1925–1928 | Первые спектроскопические данные о распространенности элементов на звездах | С. Пэйн; Г. Ресселл |
| 1929 | Первая публикация о звездном нуклеосинтезе при слиянии протонов с образованием гелия и более тяжелых нуклидов | Р. Аткинсон и Ф. Хутерменс |
| 1937 | «Отсутствующий» элемент с $Z=43$ (технеций) синтезирован по реакции $^{99}_{42}\text{Mo}(d, n)^{99}_{43}\text{Tc}$ | К. Перье и Э. Серге |
| 1938 | Двумя учеными независимо предложен каталитический CNO-процесс, облегчающий ядерный синтез в звездах | Х. Бете, К. фон Вайцзеккер |
| 1938 | Открыт процесс деления урана | О. Хан и Ф. Штрассман |
| 1940 | Синтез первого трансуранового элемента $^{239}_{93}\text{Np}$ | Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон |
| 1947 | Среди продуктов деления урана открыт последний «отсутствующий» элемент с $Z=61$ (Pm) | Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл |
| 1948 | В теорию расширяющейся после Большого Взрыва Вселенной включена теория (неверная) нуклеогенезиса | Р. Альфер, Х. Бете и Г. Гамов |
| 1952–1954 | Нуклеогенезис дополнен процессом горения гелия | Э. Салпетер, Ф. Хойл |
| 1954 | Перечень протекающих в звездах реакций дополнен медленным поглощением нейтронов | А. Камерон |
| 1955–1957 | Создана исчерпывающая теория звездного синтеза всех элементов и их космической распространенности | Э. Бербидж, Дж. Бербидж, У. Фаулер, Ф. Хойл |
| 1965 | Открыто реликтовое излучение 2,7 К | А. Пензиас и Р. Вильсон |

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

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

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

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

($Z=26$). Для образования элементов тяжелее железа требуется уже подвод энергии.

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

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

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

Таблица 1.1. Спектральные классы звезд

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

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

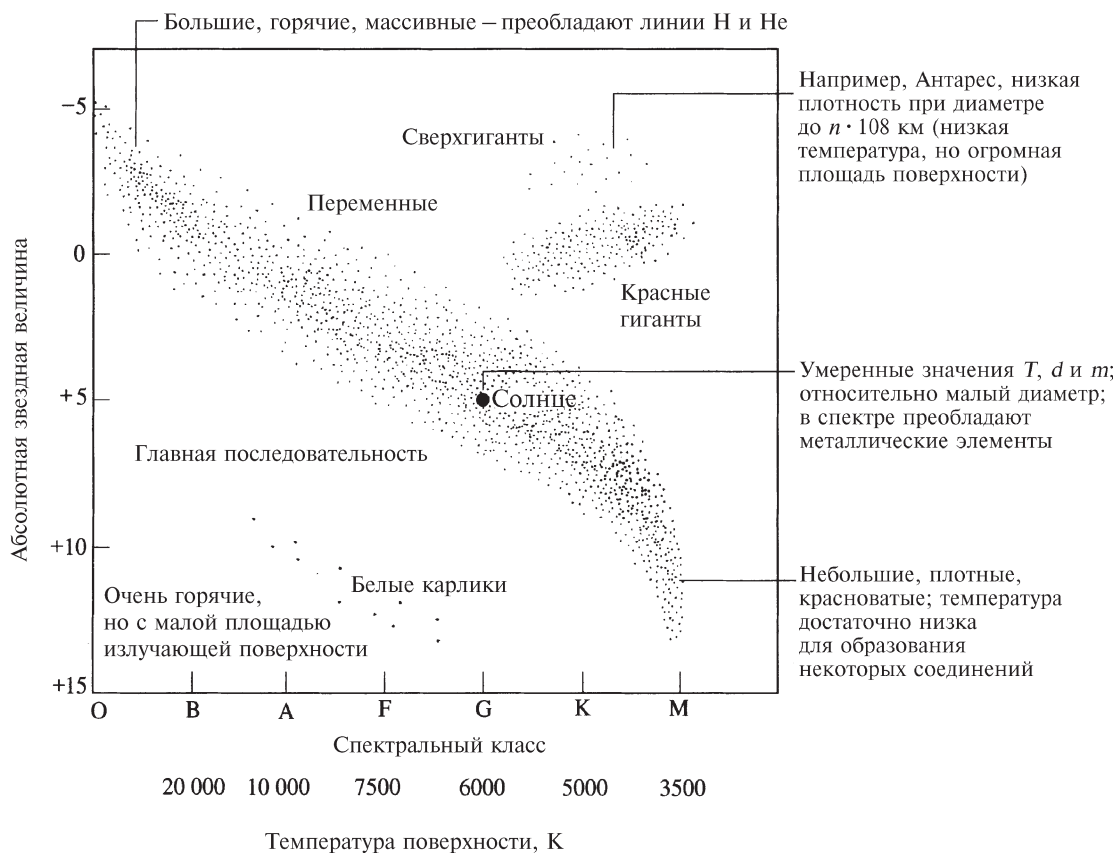


Рис. 1.2. Диаграмма Герцшпрунга–Ресселла для звезд с известной светимостью и спектральным классом

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

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

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

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

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

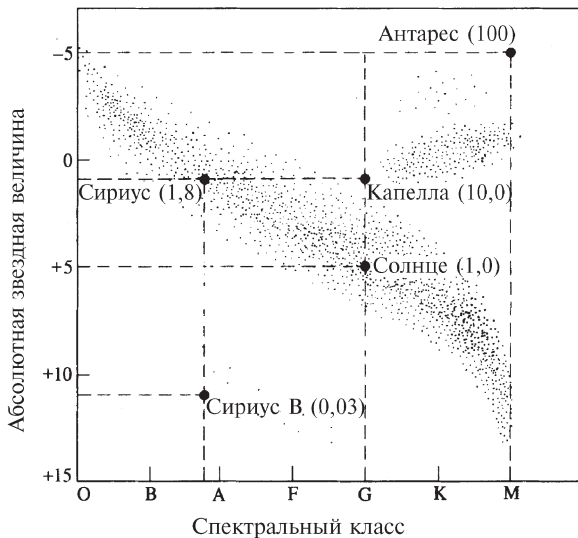


Рис. 1.3. Сопоставление различных звезд на диаграмме Герцшпрунга–Ресселла. Числа в скобках обозначают приблизительный диаметр звезды (диаметр Солнца принят за единицу)

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

1.5. Синтез элементов [5–9]

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

- 1) экзотермические процессы в недрах звезд, протекающие в такой последовательности: горение водорода, горение гелия, горение углерода, α -процесс, равновесный процесс (ϵ -процесс);
- 2) процессы захвата нейтронов — s-процесс и r-процесс, протекающие соответственно с участием медленных (slow) и быстрых (rapid) нейтронов;

- 3) различные процессы, включающие p-процесс (захват протона) и реакции скалывания внутри звезд, а также x-процесс — скалывание галактическими космическими лучами в межзвездном пространстве (с. 21).

1.5.1. Горение водорода

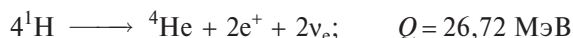
Когда температура сжимающейся массы атомов водорода и гелия достигает $\sim 10^7$ К, становится возможным протекание последовательности термоядерных реакций, наиболее важные из которых приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Термоядерные реакции с участием протонов

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

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

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



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

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

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

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

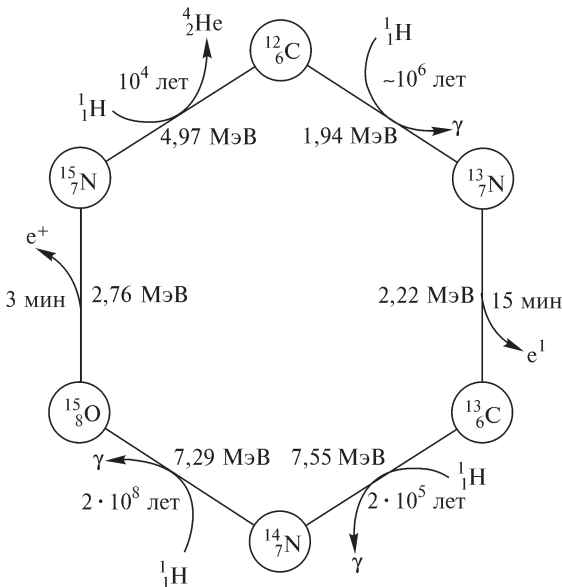
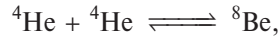


Рис. 1.4. Каталитический C–N–O-цикл конверсии ^1H в ^4He . Указаны рассчитанные времена полупревращения для отдельных стадий при $1,5 \cdot 10^7$ К

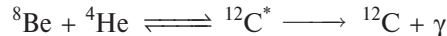
Когда в подобной Солнцу звезде главной последовательности выгорает, превратившись в гелий, около 10% водорода, направленное вовне тепловое давление излучения становится недостаточным, чтобы противостоять силам гравитации, и наступает следующая стадия сжатия. В ходе этого процесса гелий концентрируется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

1.5.2. Горение гелия и углерода

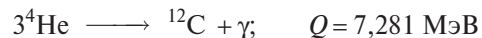
Основные ядерные реакции при горении гелия таковы:



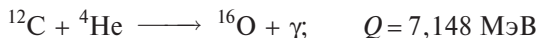
и



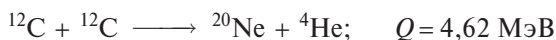
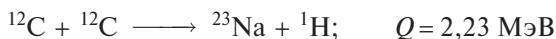
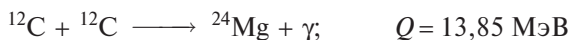
Ядро ^8Be неустойчиво по отношению к α -распаду ($t_{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-16}$ с), так как его энергия на 0,094 МэВ выше энергии двух ядер гелия; рассчитано, что равновесное соотношение ^8Be и ^4He в ядре красного гиганта близко к 10^{-9} . Это очень маленькая величина, но ее достаточно, чтобы обеспечить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



В последующих реакциях горения гелия образуются более тяжелые четные ядра:



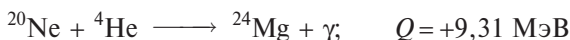
Эти реакции приводят к выгоранию гелия, ранее образовавшегося при горении водорода, и к появлению состоящего из углерода, кислорода и неона внутреннего ядра звезды, которое, как и ранее, разогревается за счет гравитационного сжатия. При температуре $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ К}$ становится возможным,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



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

1.5.3. α -Процесс

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



т.е.



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

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

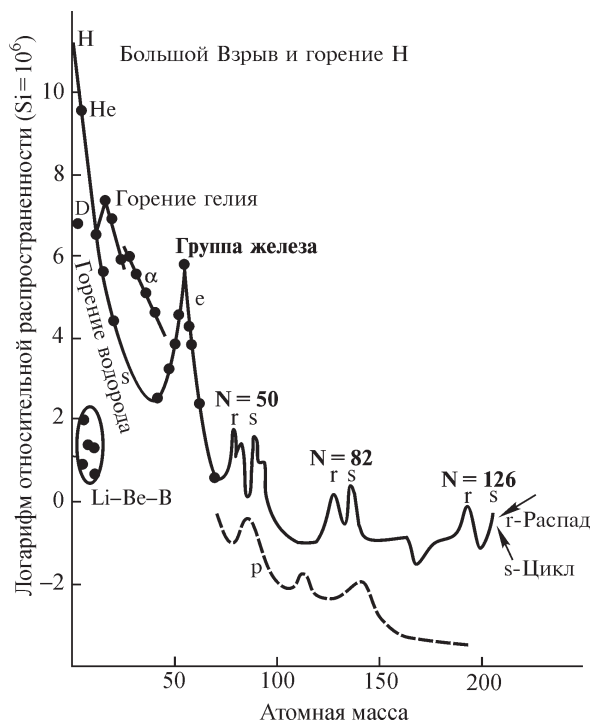
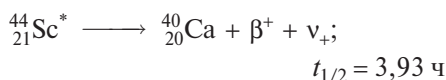
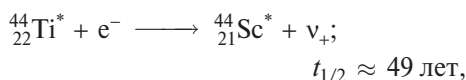
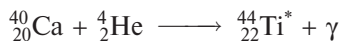


Рис. 1.5. Схематическое представление основных особенностей кривой распространенностей во Вселенной, показанной на рис. 1.1. Отмечены различные типы процессов в звездах, ответственные за синтез элементов. (По Э. Берриджу и др. [6])

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



и, наконец, $^{44}_{20}\text{Ca} + ^4_2\text{He} \longrightarrow ^{48}_{22}\text{Tl}^* + \gamma$

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

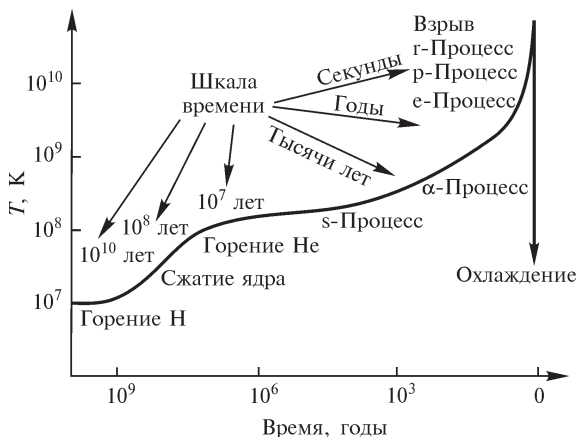


Рис. 1.6. Временные шкалы различных процессов синтеза элементов в звездах. Кривая схематически изображает температуру в центре звезды как функцию времени для звезды с массой, близкой к массе Солнца [6]

1.5.4. e-Процесс (равновесный процесс)

Эволюция более массивных звезд в верхней части главной последовательности (т.е. звезд с массами $1,4$ – $3,5 M_{\odot}$) несколько отличается от описанной в предыдущем разделе. Мы уже видели (с. 14), что такие звезды расходуют водород намного быстрее звезд с меньшей массой и поэтому проводят меньше времени в главной последовательности. Реакции горения гелия начинаются в их недрах задолго до исчерпания водорода, и на этой срединной

стадии жизни их расширение невелико. Однако в конечном счете они становятся неустойчивыми и взрываются, выбрасывая в межзвездное пространство огромное количество вещества. На земле такой взрыв регистрируется как рождение сверхновой звезды, ее яркость может быть в $10\,000$ раз больше, чем у обычной новой. В течение нескольких секунд (или минут), предшествующих катастрофической вспышке, при температуре выше $3 \cdot 10^9$ К становятся возможными многочисленные ядерные реакции, например: (γ, α) , (γ, p) , (γ, n) , (α, n) , (p, γ) , (n, γ) и др. (рис. 1.6). Разнообразные взаимопревращения ядер приводят к быстрому установлению статистического равновесия между различными ядрами, фотонами и нейтронами. Как полагают, это объясняет наблюдаемую в космосе распространенность элементов от ^{22}Tl до ^{29}Cu . Поскольку ^{56}Fe находится в максимуме кривой энергии ядерных связей, распространенность этого элемента значительно выше распространенности элементов с менее устойчивыми ядрами.

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

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

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

«магическим» числом нейтронов (50, 82 и 126), для которых характерны очень низкие сечения захвата нейтронов. Из-за торможения последующих реакций, обусловленного малостью этих сечений, сами ядра с магическими числами нейтронов постепенно накапливаются. Таким образом можно объяснить относительно высокую распространенность изотопов $^{89}_{39}\text{Y}$ и $^{90}_{40}\text{Zr}$, $^{138}_{56}\text{Ba}$ и $^{140}_{58}\text{Ce}$, $^{208}_{82}\text{Pb}$ и $^{209}_{83}\text{Bi}$.

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

Необходимо также рассмотреть проблему существования тяжелых элементов. Короткие периоды полураспада всех изотопов технеция и прометия полностью объясняют отсутствие этих элементов на Земле. Однако устойчивых изотопов не имеет ни один элемент с атомным номером больше чем у ^{83}Bi . Наличие многих изотопов (особенно ^{84}Po , ^{85}At , ^{86}Rn , ^{87}Fr , ^{88}Ra , ^{89}Ac , ^{91}Pa) объясняется вековым равновесием с радиоактивными предшественниками; их относительные концентрации определяются периодами полураспада предшествующих изотопов в радиоактивных рядах. Проблема, таким образом, сводится к необходимости объяснить присутствие в космосе тория и урана, наиболее долгоживущие изотопы которых — ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет), ^{238}U ($4,5 \cdot 10^9$ лет)

и ^{235}U ($7,0 \cdot 10^8$ лет). Период полураспада тория сопоставим с возрастом Вселенной ($\sim 1,5 \cdot 10^{10}$ лет), т.е. проблемы здесь не возникает. Если весь присутствующий на Земле уран образовался в результате g -процесса в единственном случае рождения сверхновой звезды, тогда это событие произошло $6,6 \cdot 10^9$ лет тому назад (т. 2, с. 574). Если, что кажется более вероятным, в этом процессе участвовало много сверхновых звезд, тогда эти события, если они были равномерно распределены во времени, должны были начаться за $\sim 10^{10}$ лет до нашего времени. В любом случае уран, по-видимому, образовался задолго до возникновения Солнечной системы, возраст которой составляет $(4,6$ – $5,0) \cdot 10^9$ лет. Последние исследования образования и распада ^{232}Th , ^{238}U и ^{235}U позволяют оценить возраст нашей Галактики в $(1,2$ – $2,0) \cdot 10^{10}$ лет.

1.5.6. p -Процесс (захват протона)

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

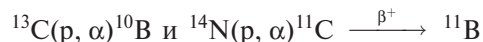
1.5.7. x -Процесс

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

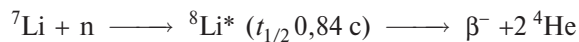
расходошаться. Поэтому их существование во Вселенной, пусть и в относительно малых количествах, кажется очень удивительным. Более того, даже если бы все эти изотопы каким-то способом и образовались в звездах, они не могли бы выдерживать температуру в их недрах: их энергии связи таковы, что дейтерий разрушился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

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

сов скалывания, могут образоваться при реакциях (p, α) внутри звезд, протекающих в ударных волнах при рождении сверхновых звезд:



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



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

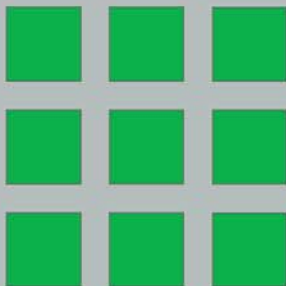


Таким образом, оценки относительной распространённости различных изотопов легких элементов Li, Be и B в некоторой степени зависят от принятой модели Большого Взрыва. Экспериментальные значения их распространённости, возможно, позволят со временем сделать более определенные заключения об относительной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

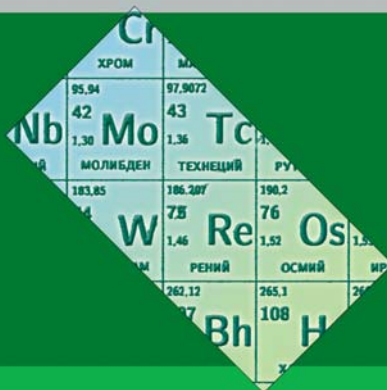
[. . .]

Химия элементов как развивающаяся дисциплина объединяет неорганическую, аналитическую, физическую, металлоорганическую, бионеорганическую химию и химическую технологию. Изложение предмета, базирующееся на Периодической системе элементов Д.И. Менделеева, доведено вплоть до конца XX в., и особое внимание уделено открытиям и интересным экспериментам последнего времени. Огромный фактический материал представлен в рамках общепринятых теоретических концепций.

Авторы по-настоящему очарованы химией и легко увлекают за собой читателя. Этот лучший зарубежный учебник для студентов и аспирантов химических вузов будет также полезным справочником для преподавателей и научных работников.



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК



Н. ГРИНВУД
А. ЭРНШО

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

2

**ХИМИЯ
ЭЛЕМЕНТОВ**

CHEMISTRY OF THE ELEMENTS

Second Edition

N. N. Greenwood and A. Earnshaw

School of Chemistry
University of Leeds, U.K.

BUTTERWORT
HEINEMAN

Oxford Amsterdam Boston London New York Paris
San Diego San Francisco Singapore Sydney Tokyo



ЛУЧШИЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ УЧЕБНИК

Н. Гринвуд, А. Эрншо

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В двух томах

2

5-е издание, исправленное

Перевод с английского
канд. хим. наук Л. Ю. Аликберовой,
канд. хим. наук Н. С. Рукк,
канд. пед. наук М. Ф. Рукк,
канд. хим. наук С. М. Пестова,
профессора, д-ра хим. наук Е. В. Савинкиной,
профессора, д-ра хим. наук В. А. Михайлова



Москва
Лаборатория знаний

УДК 541
ББК 24.12я2
Г82

Серия основана в 2006 г.

Гринвуд Н.

Г82 Химия элементов : в 2 т. Т. 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. — 5-е изд., испр. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 670 с. : ил. — (Лучший зарубежный учебник).

ISBN 978-5-00101-306-8 (Т. 2)

ISBN 978-5-00101-304-4

В фундаментальном учебном издании английских авторов химия элементов представлена как развивающаяся дисциплина, объединяющая разные области науки, — неорганическая, аналитическая, теоретическая, металлоорганическая, бионеорганическая химия и химическая технология. Огромный фактический материал изложен в рамках современных теоретических концепций. Вводные главы посвящены общим вопросам: происхождение и распространенность элементов, периодичность изменения химических свойств в зависимости от положения элемента в Периодической системе. В последующих главах систематически изложена химия одного из элементов или группы родственных элементов. Книга хорошо иллюстрирована, содержит обширный справочный материал и подробную библиографию.

В русском издании книга выходит в двух томах. Том 2 включает главы 15–31 и приложения.

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

**УДК 541
ББК 24.12я2**

Редакция благодарит за помощь в переиздании Полторака Павла Андреевича

Учебное издание

Серия: «Лучший зарубежный учебник»

**Гринвуд Норман
Эрншо Алан**

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В двух томах

Том 2

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*. Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *И. Е. Марев, Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *О. А. Пелтченко*

Подписано в печать 24.09.20. Формат 84×108/16.

Усл. печ. л. 70,56. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Copyright © 1984, 1997, Elsevier Ltd. All rights reserved

This edition of *Chemistry of the Elements* by N. N. Greenwood and A. Earnshaw, ISBN 978-0750633659, is published by arrangement with Elsevier Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, England.

Это издание *Chemistry of the Elements* авторов Н. Н. Гринвуда и А. Эрншо опубликовано в соответствии с соглашением с издательством Elsevier Ltd.

© Перевод, оформление, Лаборатория знаний, 2021

ISBN 978-5-00101-306-8 (Т. 2)

ISBN 978-5-00101-304-4

Оглавление

| | |
|--|-----|
| ГЛАВА 15. СЕРА | 5 |
| 15.1. Элемент | 5 |
| 15.1.1. Введение | 5 |
| 15.1.2. Распространенность и нахождение в природе | 5 |
| 15.1.3. Получение и применение серы в виде простого вещества | 8 |
| 15.1.4. Аллотропные формы серы | 11 |
| 15.1.5. Атомные и физические свойства | 19 |
| 15.1.6. Химические свойства | 20 |
| Многоатомные катионы серы | 21 |
| Сера в роли лиганда | 22 |
| Другие лиганды, содержащие серу в роли донорного атома | 28 |
| 15.2. Соединения серы | 32 |
| 15.2.1. Сульфиды металлов | 32 |
| Общая характеристика | 32 |
| Структурная химия сульфидов металлов | 35 |
| Полисульфидные анионы | 36 |
| 15.2.2. Гидриды серы (сульфаны) | 37 |
| 15.2.3. Галогениды серы | 38 |
| Фториды серы | 38 |
| Хлориды, бромиды и иодиды серы | 43 |
| 15.2.4. Оксиды-галогениды серы | 47 |
| 15.2.5. Оксиды серы | 48 |
| Низшие оксиды | 48 |
| Диоксид серы SO_2 | 51 |
| Диоксид серы как лиганд | 54 |
| Триоксид серы | 55 |
| Пероксиды | 56 |
| 15.2.6. Кислородные кислоты серы | 57 |
| Серная кислота H_2SO_4 | 59 |
| Пероксосерные кислоты H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ | 65 |
| Тиосерная кислота $H_2S_2O_3$ | 65 |
| Дитионовая кислота $H_2S_2O_6$ | 67 |
| Полийтионовые кислоты H_2SnO_6 | 67 |
| Сернистая кислота H_2SO_3 | 69 |
| Дисернистая кислота $H_2S_2O_5$ | 71 |
| Дитионистая кислота $H_2S_2O_4$ | 71 |
| 15.2.7. Соединения серы с азотом | 72 |
| Бинарные нитриды серы | 73 |
| Катионы и анионы, содержащие серу и азот | 79 |
| Имиды серы $S_{8-n}(NH)_n$ | 83 |
| Другие циклические соединения серы с азотом | 84 |
| Соединения серы с азотом и галогенами | 84 |
| Соединения серы с азотом и кислородом | 88 |
| Литература | 93 |
| ГЛАВА 16. СЕЛЕН, ТЕЛЛУР И ПОЛОНИЙ | 100 |
| 16.1. Элементы | 100 |
| 16.1.1. Введение: история, распространенность и нахождение в природе | 100 |
| 16.1.2. Получение и применение простых веществ | 101 |
| 16.1.3. Аллотропия | 102 |
| 16.1.4. Атомные и физические свойства | 105 |

| | |
|---|------------|
| 16.1.5. Химические свойства | 106 |
| 16.1.6. Многоатомные катионы Mx_{n+} | 111 |
| 16.1.7. Многоатомные анионы Mx_{2-} | 113 |
| 16.2. Соединения селена, теллура и полония | 116 |
| 16.2.1. Селениды, теллуриды и полониды | 116 |
| 16.2.2. Водородные соединения | 116 |
| 16.2.3. Галогениды | 117 |
| Низшие галогениды | 119 |
| Тетрагалогениды | 121 |
| Гексагалогениды | 125 |
| Галогенидные комплексы | 125 |
| 16.2.4. Оксиды-галогениды и псевдогалогениды | 126 |
| 16.2.5. Оксиды | 127 |
| 16.2.6. Гидроксиды и кислородные кислоты | 129 |
| 16.2.7. Другие неорганические соединения | 131 |
| 16.2.8. Органические соединения | 134 |
| Литература | 136 |
| ГЛАВА 17. ГАЛОГЕНЫ: ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД И АСТАТ | 140 |
| 17.1. Элементы | 140 |
| 17.1.1. Введение | 140 |
| Фтор | 140 |
| Хлор | 143 |
| Бром | 144 |
| Иод | 144 |
| Астат | 145 |
| 17.1.2. Распространенность и нахождение в природе | 145 |
| 17.1.3. Получение и применение галогенов | 147 |
| 17.1.4. Атомные и физические свойства | 150 |
| 17.1.5. Химические свойства | 153 |
| Реакционная способность и стереохимия | 153 |
| Растворы и комплексы с переносом заряда | 155 |
| 17.2. Соединения фтора, хлора, брома и иода | 158 |
| 17.2.1. Галогеноводороды HX | 158 |
| Получение и применение | 158 |
| Физические свойства галогеноводородов | 161 |
| Химические свойства галогеноводородов | 162 |
| Галогеноводороды как неводные растворители | 164 |
| 17.2.2. Галогениды элементов | 167 |
| Фториды | 167 |
| Хлориды, бромиды и иодиды | 169 |
| 17.2.3. Межгалогенные соединения | 171 |
| Двухатомные межгалогенные соединения XY | 172 |
| Четырехатомные межгалогенные соединения XY_3 | 175 |
| Шестиатомные и восьмиатомные межгалогенные соединения XF_5 и IF_7 | 178 |
| 17.2.4. Полигалогенид-анионы | 182 |
| 17.2.5. Полигалогенные катионы XY_{2n}^+ | 185 |
| 17.2.6. Катионы галогенов | 188 |
| 17.2.7. Оксиды хлора, брома и иода | 190 |
| Оксиды хлора | 190 |
| Оксиды брома | 195 |
| Оксиды иода | 196 |
| 17.2.8. Оксокислоты галогенов и их соли | 197 |
| Общие положения | 197 |
| Низшие кислородные кислоты галогенов HOX и гипогалогениты HO^- | 201 |
| Оксокислоты $HOXO$ и галогениты HO_2^- | 203 |
| Кислородные кислоты галогенов $HOXO_2$ и галогенаты HO_3^- | 206 |
| Высшие оксокислоты галогенов и пергалогенаты | 209 |
| Хлорная кислота и перхлораты | 209 |

| | |
|--|------------|
| Бромная кислота и перброматы | 214 |
| Иодные кислоты и периодаты | 215 |
| 17.2.9. Фториды-оксиды галогенов и родственные соединения | 217 |
| Фториды-оксиды хлора | 218 |
| Фториды-оксиды брома | 222 |
| Фториды-оксиды иода | 223 |
| 17.2.10. Галогенопроизводные оксокислот | 225 |
| 17.3. Химия астата | 227 |
| Литература | 229 |
| ГЛАВА 18. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ: ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН И РАДОН | 233 |
| 18.1. Введение | 233 |
| 18.2. Элементы | 234 |
| 18.2.1. Распространение, получение и применение | 234 |
| 18.2.2. Атомные и физические свойства элементов | 235 |
| 18.3. Химические свойства благородных газов | 236 |
| 18.3.1. Клатраты | 237 |
| 18.3.2. Соединения ксенона | 237 |
| 18.3.3. Соединения других благородных газов | 245 |
| Литература | 246 |
| ГЛАВА 19. КООРДИНАЦИОННЫЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ | 248 |
| 19.1. Введение | 248 |
| 19.2. Типы лигандов | 248 |
| 19.3. Устойчивость координационных соединений | 250 |
| 19.4. Координационные числа | 253 |
| Координационное число 2 | 254 |
| Координационное число 3 | 255 |
| Координационное число 4 | 255 |
| Координационное число 5 | 255 |
| Координационное число 6 | 256 |
| Координационное число 7 | 257 |
| Координационное число 8 | 258 |
| Координационное число 9 | 258 |
| Координационные числа выше 9 | 258 |
| 19.5. Изомерия | 259 |
| Конформационная изомерия | 259 |
| Геометрическая изомерия | 260 |
| Оптическая изомерия | 260 |
| Ионизационная изомерия | 261 |
| Связевая изомерия | 261 |
| Координационная изомерия | 261 |
| Полимеризационная изомерия | 261 |
| Лигандная изомерия | 262 |
| 19.6. Координационная связь | 262 |
| 19.7. Металлоорганические соединения | 264 |
| 19.7.1. Моногапто-лиганды | 265 |
| 19.7.2. Дигапто-лиганды | 270 |
| 19.7.3. Тригапто-лиганды | 273 |
| 19.7.4. Тетрагапто-лиганды | 275 |
| 19.7.5. Пентагапто-лиганды | 276 |
| 19.7.6. Гексагапто-лиганды | 279 |
| 19.7.7. Гептагапто- и октагапто-лиганды | 280 |
| Литература | 282 |
| ГЛАВА 20. СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ | 284 |
| 20.1. Введение | 284 |
| 20.2. Элементы | 284 |

| | |
|---|------------|
| 20.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 284 |
| 20.2.2. Получение металлов и их применение | 285 |
| 20.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 285 |
| 20.2.4. Химические свойства | 288 |
| 20.3. Соединения скандия, иттрия, лантана и актиния | 288 |
| 20.3.1. Соединения | 288 |
| 20.3.2. Комплексные соединения | 289 |
| 20.3.3. Металлоорганические соединения | 292 |
| Литература | 292 |
| ГЛАВА 21. ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ | 293 |
| 21.1. Введение | 293 |
| 21.2. Элементы | 293 |
| 21.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 293 |
| 21.2.2. Получение и применение металлов | 294 |
| 21.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 295 |
| 21.2.4. Химические свойства | 296 |
| 21.3. Соединения титана, циркония и гафния | 297 |
| 21.3.1. Оксиды и сульфиды | 299 |
| 21.3.2. Смешанные (сложные) оксиды | 300 |
| 21.3.3. Галогениды | 302 |
| 21.3.4. Соединения с оксоанионами | 304 |
| 21.3.5. Комплексные соединения | 304 |
| Степень окисления IV (d^0) | 304 |
| Степень окисления III (d^1) | 307 |
| Низшие степени окисления | 308 |
| 21.3.6. Металлоорганические соединения | 309 |
| Литература | 311 |
| ГЛАВА 22. ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ | 313 |
| 22.1. Введение | 313 |
| 22.2. Элементы | 313 |
| 22.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 313 |
| 22.2.2. Получение и применение металлов | 314 |
| 22.2.3. Атомные и физические свойства элементов и простых веществ | 315 |
| 22.2.4. Химические свойства | 316 |
| 22.3. Соединения ванадия, ниобия и тантала | 317 |
| 22.3.1. Оксиды | 317 |
| 22.3.2. Полиметаллаты | 319 |
| 22.3.3. Сульфиды, селениды и теллуриды | 323 |
| 22.3.4. Галогениды и оксиды-галогениды | 324 |
| 22.3.5. Соединения с оксоанионами | 328 |
| 22.3.6. Комплексные соединения | 329 |
| Степень окисления V (d^0) | 329 |
| Степень окисления IV (d^1) | 329 |
| Степень окисления III (d^2) | 331 |
| Степень окисления II (d^3) | 332 |
| 22.3.7. Биохимия ванадия | 333 |
| 22.3.8. Металлоорганические соединения | 333 |
| Литература | 335 |
| ГЛАВА 23. ХРОМ, МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ | 337 |
| 23.1. Введение | 337 |
| 23.2. Элементы | 337 |
| 23.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 337 |
| 23.2.2. Получение металлов и их применение | 338 |
| 23.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 338 |
| 23.2.4. Химические свойства | 339 |

| | |
|---|------------|
| 23.3. Соединения хрома, молибдена и вольфрама | 341 |
| 23.3.1. Оксиды | 341 |
| 23.3.2. Изополиметаллаты | 343 |
| 23.3.3. Гетерополиметаллаты | 347 |
| 23.3.4. Бронзы вольфрама и молибдена | 349 |
| 23.3.5. Сульфиды, селениды и теллуриды | 350 |
| 23.3.6. Галогениды и оксиды-галогениды | 351 |
| 23.3.7. Комплексные соединения хрома, молибдена и вольфрама | 355 |
| Степень окисления VI (d^0) | 355 |
| Степень окисления V (d^1) | 357 |
| Степень окисления IV (d^2) | 357 |
| Степень окисления III (d^3) | 359 |
| Степень окисления II (d^4) | 362 |
| 23.3.8. Биологическая активность и связывание азота | 366 |
| 23.3.9. Металлоорганические соединения | 368 |
| Литература | 370 |
| ГЛАВА 24. МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ И РЕНИЙ | 372 |
| 24.1. Введение | 372 |
| 24.2. Элементы и простые вещества | 372 |
| 24.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 372 |
| 24.2.2. Получение и применение металлов | 373 |
| 24.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 374 |
| 24.2.4. Химические свойства | 375 |
| 24.3. Соединения марганца, технеция и рения | 378 |
| 24.3.1. Оксиды и халькогениды | 378 |
| 24.3.2. Оксоанионы | 381 |
| 24.3.3. Галогениды и оксиды-галогениды | 382 |
| 24.3.4. Комплексные соединения марганца, технеция и рения | 384 |
| Степень окисления VII (d^0) | 384 |
| Степень окисления VI (d^1) | 385 |
| Степень окисления V (d^2) | 386 |
| Степень окисления IV (d^3) | 386 |
| Степень окисления III (d^4) | 387 |
| Степень окисления II (d^5) | 388 |
| Более низкие степени окисления | 390 |
| 24.3.5. Биохимия марганца | 391 |
| 24.3.6. Металлоорганические соединения | 393 |
| Литература | 398 |
| ГЛАВА 25. ЖЕЛЕЗО, РУТЕНИЙ И ОСМИЙ | 400 |
| 25.1. Введение | 400 |
| 25.2. Элементы и простые вещества | 401 |
| 25.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 401 |
| 25.2.2. Получение и применение металлов | 401 |
| 25.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 403 |
| 25.2.4. Химические свойства | 405 |
| 25.3. Соединения железа, рутения и осмия | 406 |
| 25.3.1. Оксиды и халькогениды | 409 |
| 25.3.2. Смешанные оксиды металлов и оксоанионы | 411 |
| 25.3.3. Галогениды и оксиды-галогениды | 412 |
| 25.3.4. Комплексные соединения | 414 |
| Степень окисления VIII (d^0) | 414 |
| Степень окисления VII (d^1) | 414 |
| Степень окисления VI (d^2) | 414 |
| Степень окисления V (d^3) | 415 |
| Степень окисления IV (d^4) | 415 |
| Степень окисления III (d^5) | 416 |

| | |
|--|------------|
| Степень окисления II (d^6) | 420 |
| Соединения рутения со смешанной валентностью | 424 |
| Более низкие степени окисления | 426 |
| 25.3.5. Биохимия железа | 426 |
| Гемоглобин и миоглобин | 426 |
| Цитохромы | 429 |
| Белки, содержащие железо и серу | 429 |
| 25.3.6. Металлоорганические соединения | 431 |
| Карбонильные соединения | 431 |
| Гидриды карбониллов и карбонилат-анионы | 433 |
| Галогениды карбониллов и другие замещенные карбонилы | 435 |
| Ферроцен и другие циклопентадиенилы | 435 |
| Литература | 439 |
| ГЛАВА 26. КОБАЛЬТ, РОДИЙ И ИРИДИЙ | 440 |
| 26.1. Введение | 440 |
| 26.2. Элементы | 440 |
| 26.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 440 |
| 26.2.2. Получение и применение металлов | 441 |
| 26.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 441 |
| 26.2.4. Химические свойства | 442 |
| 26.3. Соединения кобальта, родия и иридия | 444 |
| 26.3.1. Оксиды и сульфиды | 444 |
| 26.3.2. Галогениды | 445 |
| 26.3.3. Комплексные соединения | 447 |
| Степень окисления IV (d^5) | 447 |
| Степень окисления III (d^6) | 448 |
| Степень окисления II (d^7) | 455 |
| Степень окисления I (d^8) | 458 |
| Более низкие степени окисления | 461 |
| 26.3.4. Биохимия кобальта | 462 |
| 26.3.5. Металлоорганические соединения | 463 |
| Карбонилы | 464 |
| Циклопентадиенилы | 467 |
| Литература | 467 |
| ГЛАВА 27. НИКЕЛЬ, ПАЛЛАДИЙ И ПЛАТИНА | 469 |
| 27.1. Введение | 469 |
| 27.2. Элементы | 470 |
| 27.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 470 |
| 27.2.2. Получение и применение металлов | 470 |
| 27.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 472 |
| 27.2.4. Химические свойства | 473 |
| 27.3. Соединения никеля, палладия и платины | 475 |
| 27.3.1. Система Pd/H ₂ | 475 |
| 27.3.2. Оксиды и халькогениды | 476 |
| 27.3.3. Галогениды | 477 |
| 27.3.4. Комплексные соединения | 478 |
| Степень окисления IV (d^6) | 478 |
| Степень окисления III (d^7) | 479 |
| Степень окисления II (d^8) | 480 |
| Степень окисления I (d^9) | 489 |
| Степень окисления 0 (d^{10}) | 489 |
| 27.3.5. Биохимия никеля | 490 |
| 27.3.6. Металлоорганические соединения | 490 |
| Соединения с σ -связями | 490 |
| Карбонилы | 491 |
| Циклопентадиенилы | 492 |

| | |
|---|------------|
| Алкеновые и алкиновые комплексы | 493 |
| π-Аллильные комплексы | 495 |
| Литература | 495 |
| ГЛАВА 28. МЕДЬ, СЕРЕБРО И ЗОЛОТО | 497 |
| 28.1. Введение [1] | 497 |
| 28.2. Элементы | 497 |
| 28.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 497 |
| 28.2.2. Получение и использование металлов | 498 |
| 28.2.3. Атомные и физические свойства металлов | 499 |
| 28.2.4. Химические свойства | 501 |
| 28.3. Соединения меди, серебра и золота | 504 |
| 28.3.1. Оксиды и сульфиды | 504 |
| 28.3.2. Высокотемпературные сверхпроводники | 505 |
| 28.3.3. Галогениды | 506 |
| 28.3.4. Фотография | 509 |
| 28.3.5. Комплексные соединения | 510 |
| Степень окисления III (d^8) | 510 |
| Степень окисления II (d^9) | 511 |
| Электронные спектры и магнитные свойства меди(II) | 515 |
| Степень окисления I (d^{10}) | 516 |
| Кластерные соединения золота | 518 |
| 28.3.6. Биохимия меди | 519 |
| 28.3.7. Металлоорганические соединения | 520 |
| Литература | 522 |
| ГЛАВА 29. ЦИНК, КАДМИЙ И РТУТЬ | 523 |
| 29.1. Введение | 523 |
| 29.2. Элементы | 523 |
| 29.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 523 |
| 29.2.2. Производство и использование металлов | 524 |
| 29.2.3. Свойства металлов | 526 |
| 29.2.4. Химические свойства | 526 |
| 29.3. Соединения цинка, кадмия и ртути | 529 |
| 29.3.1. Оксиды и халькогениды | 529 |
| 29.3.2. Галогениды | 532 |
| 29.3.3. Ртуть(I) | 534 |
| Поликатионы ртути | 535 |
| 29.3.4. Цинк(II) и кадмий(II) | 535 |
| 29.3.5. Ртуть(II) | 537 |
| Соединения со связью $Hg^{II}-N$ | 538 |
| Соединения со связью $Hg^{II}-S$ | 540 |
| Кластерные соединения, содержащие ртуть | 540 |
| 29.3.6. Металлоорганические соединения | 540 |
| 29.3.7. Биологическая роль элементов 12-й группы и их воздействие на окружающую среду | 543 |
| Литература | 545 |
| ГЛАВА 30. ЛАНТАНИДЫ ($Z = 58-71$) | 546 |
| 30.1. Введение [1] | 546 |
| 30.2. Элементы | 546 |
| 30.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 546 |
| 30.2.2. Получение и применение простых веществ | 548 |
| 30.2.3. Свойства элементов и простых веществ | 550 |
| 30.2.4. Химические свойства | 553 |
| 30.3. Соединения лантанидов | 556 |
| 30.3.1. Оксиды и халькогениды | 556 |
| 30.3.2. Галогениды | 558 |
| 30.3.3. Магнитные и спектральные свойства | 560 |

| | |
|---|------------|
| 30.3.4. Комплексные соединения | 562 |
| Степень окисления IV | 562 |
| Степень окисления III | 562 |
| Степень окисления II | 565 |
| 30.3.5. Металлоорганические соединения | 565 |
| Циклопентадиениды и родственные соединения | 565 |
| Алкилы и арилы | 566 |
| Литература | 566 |
| ГЛАВА 31. АКТИНИДЫ И ТРАНСАКТИНИДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ($Z = 90-103$ и $104-112$) | 568 |
| 31.1. Введение | 568 |
| Сверхтяжелые элементы | 569 |
| 31.2. Actинидные элементы | 571 |
| 31.2.1. Распространенность и нахождение в природе | 571 |
| 31.2.2. Производство и применение металлов-актинидов | 571 |
| Ядерные реакторы и атомная энергия | 573 |
| Переработка ядерного топлива | 577 |
| 31.2.3. Свойства актинидных элементов и простых веществ | 579 |
| 31.2.4. Химические свойства | 581 |
| 31.3. Соединения актинидов | 584 |
| 31.3.1. Оксиды и халькогениды актинидов | 584 |
| 31.3.2. Смешанные оксиды | 586 |
| 31.3.3. Галогениды актинидов | 587 |
| 31.3.4. Магнитные и спектроскопические свойства | 589 |
| 31.3.5. Комплексные соединения актинидов | 590 |
| Степень окисления VII | 590 |
| Степень окисления VI | 590 |
| Степень окисления V | 591 |
| Степень окисления IV | 592 |
| Степень окисления III | 594 |
| Степень окисления II | 594 |
| 31.3.6. Металлоорганические соединения актинидов | 594 |
| 31.4. Трансактиниды ($Z = 104-112$) | 596 |
| 31.4.1. Введение | 596 |
| 31.4.2. Элемент 104 | 597 |
| 31.4.3. Элемент 105 | 598 |
| 31.4.4. Элемент 106 | 598 |
| 31.4.5. Элементы 107, 108 и 109 | 599 |
| 31.4.6. Элементы 110, 111 и 112 | 600 |
| Литература | 600 |
| Приложение 1. Атомные орбитали | 602 |
| Приложение 2. Элементы симметрии, операции симметрии и точечные группы | 607 |
| Приложение 3. Некоторые внесистемные единицы | 610 |
| Приложение 4. Распространенность элементов в земной коре в граммах на тонну | 611 |
| Приложение 5. Эффективные ионные радиусы | 612 |
| Приложение 6. Нобелевские премии по химии | 613 |
| Приложение 7. Нобелевские премии по физике | 617 |
| Предметный указатель | 620 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--|--|
| | | 1 H | | 2 He | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne | | |
| 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 13 Al | 14 Si | 15 P | 16 S | 17 Cl | 18 Ar | | |
| 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | 31 Ga | 32 Ge | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr | | |
| 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | 49 In | 50 Sn | 51 Sb | 52 Te | 53 I | 54 Xe | | |
| 55 Cs | 56 Ba | 57 La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | 81 Tl | 82 Pb | 83 Bi | 84 Po | 85 At | 86 Rn | | |
| 87 Fr | 88 Ra | 89 Ac | 104 Rf | 105 Db | 106 Sg | 107 Bh | 108 Hs | 109 Mt | 110 Uun | 111 Uuu | 112 Uub | | | | | | | | |
| | | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb | 71 Lu | | | | |
| | | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm | 97 Bk | 98 Cf | 99 Es | 100 Fm | 101 Md | 102 No | 103 Lr | | | | |

15 Сера

15.1. Элемент

15.1.1. Введение

Сера встречается в свободном виде во многих местах на Земле и поэтому известна с доисторических времен. Фактически из числа элементов-неметаллов только сера и углерод были известны людям в древности. Упоминания о сере имеются в многочисленных письменных источниках, начиная от описания легендарного разрушения огненным дождем Содома и Гоморры [1] и до недавнего открытия, что сера (вместе с серной кислотой) представляет собой основной компонент атмосферы Венеры. Несомненно, этот элемент был известен египтянам в XVI в. до н.э., и Гомер ссылается на использование серы для окуривания [2]. Плиний Старший [3] пишет о присутствии серы на вулканических островах и в других местностях Средиземноморья, рассказывает об использовании серы в религиозных церемониях и для окуривания жилищ, описывает ее применение при валянии шерсти, отбеливании тканей и изготовлении древних «спичек» и указывает четырнадцать медицинских достоинств этого элемента.

Черный порох, который произвел революцию в военном деле в XIII в., оставался единственным средством приводить в движение снаряды вплоть до середины XIX в., когда был изобретен бездымный порох, содержащий пироксилин (нитроцеллюлозу) (1846 г.), нитроглицерин (1846 г.) и кордит (1889 г.). Черный порох — смесь селитры (KNO_3), порошкообразного угля и серы в соотношении 75 : 15 : 10 по массе — был изобретен китайскими алхимиками более тысячи лет назад [4]. Первый известный рецепт черного пороха (в отличие от зажигательных смесей и фейерверков) обнаружен

в китайских военных руководствах 1044 года, а его использование в пушках (бомбардах) известно по крайней мере с 1128 г. Арабский и европейский порох как по составу, так и по технологии получения ведут свое происхождение от китайского. На Западе черный порох впервые был применен в военных целях в битве при Креси (26 августа 1346 г.), но пушкам недоставало маневренности, и своей сокрушительной победой Эдуард III обаял главным образом лучниками, с которыми французские войска вступили в схватку вначале. Однако к 1415 г. черный порох приобрел решающее значение при осаде Гарфлёра Генрихом V, и его возрастающее применение в подвижных полевых пушках, морской артиллерии и ручном огнестрельном оружии стало доминирующим фактором мировой истории на следующие 500 лет. Параллельно с этим, но практически независимо в Европе шло развитие алхимии и химии серы, росла химическая промышленность, основанная на производстве и использовании серной кислоты (с. 60). Некоторые из ключевых моментов истории химии серы приведены в дополнении 15.1, а более полное описание можно найти в источниках [5–8].

15.1.2. Распространенность и нахождение в природе

Содержание серы в земной коре составляет 0,0340%, главным образом в виде соединений. Она занимает шестнадцатое место по распространенности среди химических элементов вслед за барием (0,0390%) и стронцием (0,0384%); содержание серы в земной коре примерно вдвое выше, чем у следующего за нею углерода (0,0180%). Более ранние расчеты оценивали содержание серы на Земле в пределах 0,0300–0,1000%. Сера широко распространена в

Дополнение 15.1. История химии серы

| | |
|----------------------|---|
| Доисторическое время | Сера («огненный дождь») часто упоминается в Библии [1]. |
| ~800 г. до н.э. | Окуривание горящей серой описано у Гомера [2]. |
| ~79 г. н.э. | Распространение в природе и множество способов применения серы описаны Плинием Старшим [3]. |
| 940 | Серная кислота упоминается персидским ученым и врачом Абу-ар-Рази. |
| 1044 | Самый ранний из известных рецептов черного пороха (Китай) [4]. |
| 1128 | Черный порох применен в пушках-бомбардах (Китай). |
| ~1245 г. | Черный порох «открыт» независимо в Европе Роджером Бэконом (Англия) и Бертольдом Шварцем. |
| 1661 | Действие загрязнения воздуха в Лондоне диоксидом серы драматично описано Карлу II Джоном Ивлином (с. 52). |
| 1746 | Введено в практику получение H_2SO_4 в свинцовых камерах (Дж. Робек; Бирмингем, Великобритания); этот способ немедленно вытеснил громоздкий и малопроизводительный процесс под стеклянным колоколом (с. 60). |
| 1777 | А. Лавуазье предположил элементарный характер серы, хотя даже в 1809 г. эксперименты Гемфри Дэви (вероятно, с образцом, содержащим примеси) показали «присутствие» в ней кислорода и водорода. |
| 1781 | Н. Дейе впервые обнаружил соединения серы в растениях (в корнях шавеля и хрена). |
| 1809 | Установлено, что сера является химическим элементом (Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар). |
| 1813 | Сера обнаружена в желчи и крови животных (Г. Фогель). |
| 1822 | В. Цейзе открыл ксантогенаты (например, состава $EtOCSSK$). В 1834 г. он получил первый из меркаптанов ($EtSH$) (см. также с. 270). |
| 1831 | П. Филипс в Бристоле (Великобритания) получил патент на контактный процесс для получения SO_3 и H_2SO_4 (первоначально применялся платиновый катализатор, впоследствии он был заменен катализатором на основе V_2O_5). |
| 1835 | Впервые получено соединение S_4N_4 ($S_2Cl_2 + NH_3$, М. Грегори); рентгеноструктурный анализ этого соединения провел М. Бугер в 1936 г. |
| 1839 | Чарльз Гудьир (США) открыл способ вулканизации натурального каучука нагреванием с серой. |
| 1865 | Геологоразведчики при бурении скважин в поисках нефти открыли большие залежи серы под 150-метровым пластом зыбучих песков в Луизиане. |
| 1891–1894 | Г. Фраш разработал промышленный процесс извлечения серы с помощью перегретой воды. |
| 1912 | Э. Бекман криоскопически (в расплавленном иоде) установил, что ромбическая сера состоит из молекул S_8 . |
| 1923 | Геохимическая классификация по В. Гольдшмидту, введено понятие «халькофилы» (с. 8). |
| 1926 | Ф. Астон открыл изотопы ^{33}S и ^{34}S ; ранее (1920 г.) он определил масс-спектрометрически только изотоп ^{32}S . |
| 1935 | Рентгеноструктурным анализом установлено циклическое строение молекулы S_8 (Б. Уоррен, Дж. Беруэлл). |
| 1944 | Серу впервые получили из природного газа; к 1971 г. этот источник наряду с сырой нефтью стал давать примерно одну треть мировой добычи серы. |
| 1950 | Впервые получено соединение SF_4 (Дж. Силвери и Дж. Кейди). |
| 1951 | Впервые получен спектр ЯМР для серы ^{33}S (С. Дарматти и Г. Уивер). |
| 1972 | В атмосфере Венеры советским космическим аппаратом «Венера-8» обнаружены сера и серная кислота (в 1978 г. это подтвердили американские исследования с помощью аппарата «Пайонир-2»). |
| 1973 | М. Шмидт и А. Кутоглу с сотрудниками получили и исследовали S_{18} и S_{20} . |
| 1975 | Две независимые группы исследователей в США обнаружили металлические свойства и сверхпроводимость полимерного соединения $(SN)_x$ (с. 76). |

природе, но концентрация редко оказывается достаточной, чтобы добыча ее была экономически выгодна. Сера — элемент вездесущий, что, вероятно, связано с ее присутствием в природе как в неорганических, так и в органических соединениях и с тем фактом, что она может существовать по крайней мере в пяти степенях окисления: -2 (сульфиды, H_2S и сероорганические соединения), -1 (дисульфиды S_2^{2-}), 0 (элементарная сера, простое вещество), $+4$ (SO_2) и $+6$ (сульфаты). Три наиболее важных промышленных источника следующие:

- 1) элементарная сера (простое вещество) на шапках соляных куполов в США и Мексике

и осажденные эвапоритовые отложения на юго-востоке Польши;

- 2) H_2S в природном газе и сырой нефти и сероорганические соединения гудронированного песка, нефтьсодержащих глинистых сланцев и угля (последние два также содержат включения пирита);
- 3) пириты (FeS_2) и другие сульфиды металлов.

Вулканическая свободная сера также широко распространена, она имела большое экономическое значение вплоть до XX в., но сейчас используется мало. Она встречается в горах, окаймляющих Тихий океан, в Исландии и в Средиземно-

море, особенно в Турции, Италии, прежде также на Сицилии и в Испании.

Элементарная сера на шапках соляных куполов, вероятнее всего, образовалась в результате деятельности анаэробных бактерий, восстанавливающих сульфатные осажденные породы (главным образом гипс и ангидрит). Пласты также связаны с углеводородами, которые служат источником энергии для анаэробных бактерий, использующих вместо O_2 серу в роли акцептора водорода с последующим образованием $CaCO_3$, H_2O и H_2S . Сероводород может затем окисляться до коллоидной серы или образовывать гидросульфид кальция и полисульфиды, которые реагируют с CO_2 , выделяемым бактериями, что ведет к осаждению кристаллической серы и вторичного кальцита. Однако H_2S может выделяться из системы, и тогда известковые шапки будут свободны от серы. Фактически среди более чем 400 известных соляных куполов, существующих в береговой и удаленной от берега зонах Мексиканского залива, только 12 содержат запасы серы, имеющие промышленное значение (5 в Луизиане, 5 в Техасе и 2 в Мексике). Добыча серы описана в разд. 15.1.3.

Большие эвапоритовые отложения элементарной серы в Польше были найдены только в 1953 г., но с тех пор они дали значительный вклад в экономику этой страны, которая к 1985 г. стала одним из мировых лидеров по добыче серы (с. 9). Сера встречается вместе с вторичным известняком, гипсом и ангидритом; полагают, что она получается при восстановлении сульфатов углеводородами под действием бактерий. Образующийся при этом сероводород усваивается другими бактериями с выделением серы как продукта их жизнедеятельности, она накапливается в их телах и остается после их гибели.

Еще одна широко распространенная форма нахождения серы в природе — это H_2S в природном газе и сероорганические соединения в сырой нефти. Хотя промышленное производство элементарной серы из такого сырья впервые удалось осуществить в США лишь в 1944 г., в настоящее время это главный источник серы в США, Канаде и Франции, и в последние десятилетия указанное сырье приобретает все большее значение. Конечно, сера также содержится во многих растительных и животных белках, три из важнейших аминокислот содержат серу: цистеин $HSCH_2CH(NH_2)COOH$, цистин (дицистеин) $\{-SCH_2CH(NH_2)COOH\}_2$ и метионин $MeSCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$.

Нефтяные глинистые сланцы также представляют собой источник серы, хотя в них, в отличие

от битумного песка, который содержит сырую нефть и H_2S , сера находится преимущественно в виде пирита. Американские нефтяные сланцы содержат $\sim 0,7\%$ серы, причем на 80% это сера пиритов. Большие запасы этого сырья есть также в Бразилии, бывшем СССР, Китае и Африке, хотя в настоящее время их не рассматривают как промышленный источник серы. Уголь тоже содержит около 1–2% серы и таким образом может служить огромным потенциальным источником серы, а в настоящее время является источником атмосферных загрязнений (с. 52). Ежегодно добывается свыше $3 \cdot 10^9$ т угля, но из него извлекается всего 500 000 т серы (в пересчете на H_2SO_4) из потенциально возможных 50 млн т.

Третий важный источник серы и ее соединений — это сульфидные минералы. Геохимическая классификация элементов по В. Гольдшмидту (1923 г.), которая составляет основу всех последующих исследований в этой области, предлагает разделение элементов на четыре группы: *халькофилы*, *сидерофилы*, *литофилы* и *атмофилы* [9]. Элементы-халькофилы (от греч. $\chi\alpha\lambda\kappa\omicron\varsigma$ — медь; $\phi\iota\lambda\omicron\varsigma$ — любить) ассоциируются с медью. Это преимущественно элементы 11–16-й групп периодической системы, которые встречаются в природе главным образом в виде сульфидных минералов (вместе с железом, молибденом и в меньшей степени — металлами семейства платины, как показано на рис. 15.1). Некоторые примеры наиболее важных сульфидных минералов приведены в табл. 15.1, а структурная химия и реакционная способность сульфидов металлов обсуждается на с. 32.

Пирит («ложное золото», FeS_2) — один из самых распространенных сульфидных минералов и главное сырье для получения серы. Он часто встречается в виде массивных линз, а также минеральных жил и вкраплений. Самые крупные запасы пирита, имеющие промышленное значение, простираются от Севильи (Испания) на запад в Португалию; на месторождении Рио-Тинто в провинции Гуэльва одна из минеральных линз имеет протяженность 1,5 км и толщину 240 м и содержит 48% серы (в чистом FeS_2 53,4% серы). Другие крупные месторождения пирита находятся на территории бывшего СССР, в Японии, Италии, на Кипре и в Скандинавии. Наиболее важные сульфидные минералы, не содержащие железа, — это производные Cu, Ni, Zn, Pb и As.

Наконец, сера встречается во многих местностях в виде сульфатов электроположительных элементов (см. гл. 4 и 5) и в меньшей степени — в виде сульфатов Al, Fe, Cu, Pb и др. Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и

Рис. 15.1. Положение элементов-халькофилов в периодической таблице; эти элементы (особенно выделенные жирным шрифтом) встречаются в природе в основном в виде сульфидных минералов; у элементов, указанных обычным шрифтом, эти свойства проявляются в меньшей степени

Таблица 15.1. Некоторые сульфидные минералы (жирным шрифтом выделены те, которые преобладают или имеют большое значение)

| Название | Идеализированная формула | Название | Идеализированная формула |
|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|
| Молибденит | MoS₂ | Галенит (свинцовый блеск) | PbS |
| Тунгстенит | WS ₂ | Реальгар | As₄S₄ |
| Алабандин | MnS | Аурипигмент | As₂S₃ |
| Пирит («ложное золото») | FeS₂ | Диморфит | As ₄ S ₃ |
| Марказит | FeS₂ | Стибнит | Sb₂S₃ |
| Пирротин (троилит) | Fe_{1-x}S | Висмутин | Bi ₂ S ₃ |
| Лаурит | RuS ₂ | Пентландит | (Fe, Ni) ₉ S ₈ |
| Линнеит | Co ₃ S ₄ | Халькопирит | CuFeS₂ |
| Миллерит | NiS | Борнит | Cu₅FeS₄ |
| Куперит | PtS | Арсенопирит | FeAsS |
| Халькозин (медный блеск) | Cu₂S | Кобальтин | CoAsS |
| Аргентит (серебряный блеск) | Ag ₂ S | Энардит | Cu ₃ AsS ₄ |
| Сфалерит (цинковая обманка) | ZnS | Бурнонит | CuPbSbS ₃ |
| Вюрцит | ZnS | Прустит | Ag ₃ AsS ₃ |
| Гринокит | CdS | Пираргирит | Ag ₃ SbS ₃ |
| Киноварь (вермильон) | HgS | Тетраэдрит ^{a)} | Cu₁₂As₄S₁₃ ^{a)} |

^{a)} Имеется другой ряд, где As замещается на Sb; в обоих рядах происходит частичное замещение Cu на Fe, Ag, Zn, Hg или Pb.

ангидрит (CaSO₄) наиболее известны, но малопригодны для получения серы из-за сложности и высокой стоимости их переработки. Самые большие не используемые запасы серы содержатся в океанах в виде растворенных сульфатов Mg, Ca и K. Подсчитано, что в Мировом океане находится около 1,5 · 10⁹ км³ воды, а в 1 км³ этой воды — примерно 1 млн т серы в виде сульфатов.

Круговорот серы в природе в мировом масштабе в последние годы тщательно изучался, что обусловлено как нуждами промышленного производства, так и экологическими проблемами [10–17].

15.1.3. Получение и применение серы в виде простого вещества

Серу получают в промышленном масштабе из одного или нескольких источников более семидесяти стран мира; производство серы (во всевозможных формах) в 1985 г. составило 54,0 млн т. Сведения о странах-производителях серы приведены в табл. 15.2.

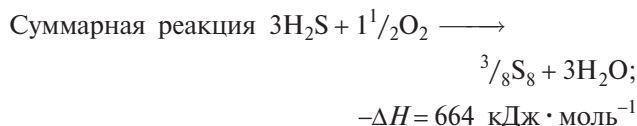
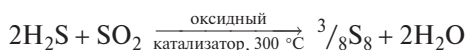
Вплоть до начала XX в. серу добывали главным образом разработкой вулканических запасов этого

Таблица 15.2. Главные производители серы в 1985 г. (в млн т) [18]

| Всего | США | СССР | Канада | Польша | Китай | Япония | Другие |
|-------|------|------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 54,0 | 11,4 | 9,7 | 6,7 | 5,1 | 2,9 | 2,5 | 15,7 |

элемента, однако в настоящее время на этот тип добычи приходится менее 5% от общего объема производства. В течение первой половины XX в. основным способом добычи серы служил процесс, разработанный в 1891–1894 гг. Г. Фрашем. Он включает закачивание перегретой воды вглубь серосодержащего пласта, а затем выталкивание расплавленной серы на поверхность сжатым воздухом. Этот метод используют для получения серы из шапок соляных куполов в районе побережья Мексиканского залива (США и Мексика) и из осадочных месторождений в западном Техасе, Польше, бывшем Советском Союзе и Иране.

Извлечение серы из природного газа и из сырой нефти впервые было осуществлено в США в 1944 г., а к 1970 г. объем добычи серы из этих источников впервые превысил объем серы, извлекаемой способом Фраша. Главные производители серы из природного газа, который содержит 15–20% H_2S , — это Канада (провинция Альберта) и Франция. США и Япония — крупнейшие производители серы из отходов переработки нефти. Поражительный рост значимости этих источников очевиден из следующих данных (в млн т.): 1950 г. — менее 0,5; 1960 г. — 2,5; 1972 г. — 15; 1985 г. — более 25. Добыча серы из природного газа включает прежде всего отделение сероводорода абсорбцией в моноэтаноламине и затем превращение в серу в соответствии с технологией, разработанной Л. Клаусом в Германии около 1880 г. В этом процессе третья часть сероводорода сжигается для получения SO_2 , водяного пара и паров серы; затем SO_2 реагирует с оставшимся H_2S в присутствии оксидных катализаторов, таких как Fe_2O_3 или Al_2O_3 , образуя дополнительно воду и пары серы:

**Таблица 15.3.** Расчетные мировые запасы серы

| Источник | Природный газ | Нефть | Самородная сера | Пирит | Сульфидные руды | Соляные купола | Всего |
|------------------------|---------------|-------|-----------------|-------|-----------------|----------------|-------|
| Содержание серы, млн т | 690 | 450 | 560 | 380 | 270 | 150 | 2500 |

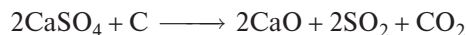
При большом числе реакторов можно достичь 95–96%-ного превращения и извлечения, а строгие законодательные ограничения по загрязнению воздуха заставляют добиваться значения 99%. Аналогичная последовательность реакций используется при получении серы из сырой нефти, за исключением того обстоятельства, что прежде чем получить серу, необходимо извлечь сероорганические соединения и превратить их в H_2S путем гидрогенизации.

Третий крупный источник серы — пирит и родственные сульфидные минералы. Эти руды обжигают, высвобождая газообразный SO_2 , который затем обычно используют непосредственно для получения H_2SO_4 (с. 60). Загрязнение воздуха выделяющимся SO_2 в последние 30 лет также стало проблемой и контролируется рядом законодательных актов (с. 52).

Соотношение между серой и серосодержащими соединениями, извлекаемыми разными методами, быстро меняется и часто зависит от природы местных источников сырья. Сравнительные данные для 1985 г. таковы: природный газ — 38%, добыча по Фрашу — 28%, пириты — 18%, разные источники (металлургия, сырая нефть, уголь, гипс, битумы, отходящие газы) — 16%. Сведения о расчетных запасах серы (с учетом существующих технологических и экономических условий) приведены в табл. 15.3; эти запасы могут возрасти более чем в десять раз, если включить еще уголь, гипс, ангидрит и морскую воду.

В настоящее время последние источники экономичны только при особых условиях; как мы уже видели (с. 7), огромные количества SO_2 ежегодно теряются в промышленности с углем.

Извлечение полезных соединений серы из ангидрита (и гипса) может достигаться в основном двумя путями. Способ Мюллера–Кюна, применяемый в Великобритании и Австрии, включает обжиг ангидрита с глиной, песком и коксом во врашающейся печи при 1200–1400 °C:

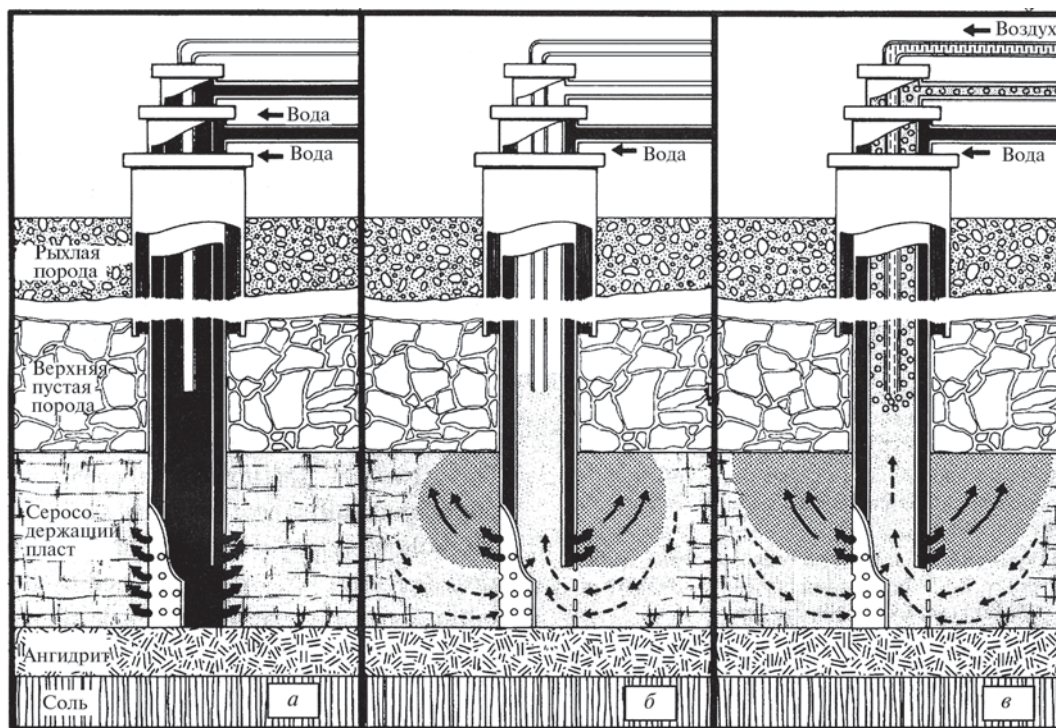


Выделяющийся SO_2 затем используют для получения серной кислоты контактным способом (с. 60). По другому способу аммиак и CO_2 можно пропускать в суспензию гипса; при этом получается сульфат аммония, который применяют как удобрение:

Дополнение 15.2. Технология Фраша для добычи серы [19]

Технологический процесс плавления подземной серы с помощью перегретой воды и вытеснения ее на поверхность сжатым воздухом разработал и усовершенствовал Герман Фраш в 1891–1894 гг. Первоначально метод был разработан, чтобы преодолеть трудности извлечения серы из соляных куполов, расположенных на большой глубине под болотами и зыбучими песками Луизианы, и сейчас широко применяется повсюду для извлечения природной серы.

Соляные купола обычно располагаются на глубине 150–750 м под уровнем Земли, серосодержащий пласт обычно имеет толщину около 30 м и содержит 20–40% серы. Используя нефтяное буровое оборудование, трубу диаметром 200 мм (8 дюймов) прокладывают сквозь соляной купол к нижней части серосодержащего пласта. Нижний конец этой трубы имеет перфорацию с отверстиями малого размера. Внутри этой трубы помещают другую, диаметром 100 мм (4 дюйма), опуская ее таким образом, чтобы нижний ее конец немного не доходил до конца первой трубы. Наконец, внутри второй трубы концентрически помещают третью диаметром 25 мм (1 дюйм) — для сжатого воздуха. Эту трубу опускают до точки, расположенной несколько ниже, чем половина глубины погружения (рис. а). Перегретую воду при 165 °С закачивают под землю через две внешние трубы, и она расплавляет окружающую серу (т. пл. серы 119 °С). Поскольку при данных условиях жидкая сера примерно вдвое тяжелее, чем вода, она течет к нижней части скважины, накачивание воды вниз по 100-миллиметровой трубе прерывают, но статическое давление горячей воды во внешней 200-миллиметровой трубе вынуждает жидкую серу подниматься примерно на 100 м вверх по 100-миллиметровой трубе, как показано на рис. б. Затем по центральной 25-миллиметровой трубе закачивают сжатый воздух, который аэрирует расплавленную серу и выносит ее на поверхность земли, где она появляется на выходе из 100-миллиметровой трубы (рис. в). Одна скважина может извлекать примерно 35 000 т серы с площади около 2000 м² (0,5 акра), и необходимо постоянно закладывать новые скважины. Кроме того, нужны дополнительные скважины для удаления избытка воды, закачанной в пласт.



Способом Фраша можно добывать до 2,5 млн т серы в год. Понятно, что столь масштабное производство требует огромного количества воды (до 5 млн галлонов ежедневно), и сопровождается значительными затратами энергии на бурение скважины, нагревание и закачивание воды.

Расплавленную серу можно транспортировать в жидком виде по трубопроводу, на судах, баржах или в железнодорожных цистернах. Кроме того, ее можно гранулировать или превращать в кусковой материал. Хотя сера добывается способом Фраша в большом количестве, она получается в очень чистом виде. В ней практически нет примесей селена, теллура и мышьяка, а содержание основного вещества обычно равно 99,5–99,9%.



Этот способ двойного разложения разработан в Германии и нашел применение в Великобритании с 1971 г.

Примеры использования серы и ее соединений в химической промышленности приведены на диаграмме (см. ниже).

Большая часть серы посредством превращения SO_2 в SO_3 идет на производство серной кислоты, в США доля такого применения серы составляет 88%. Соотношение объемов серы, используемой для производства разных продуктов, дано на рис. 15.2.

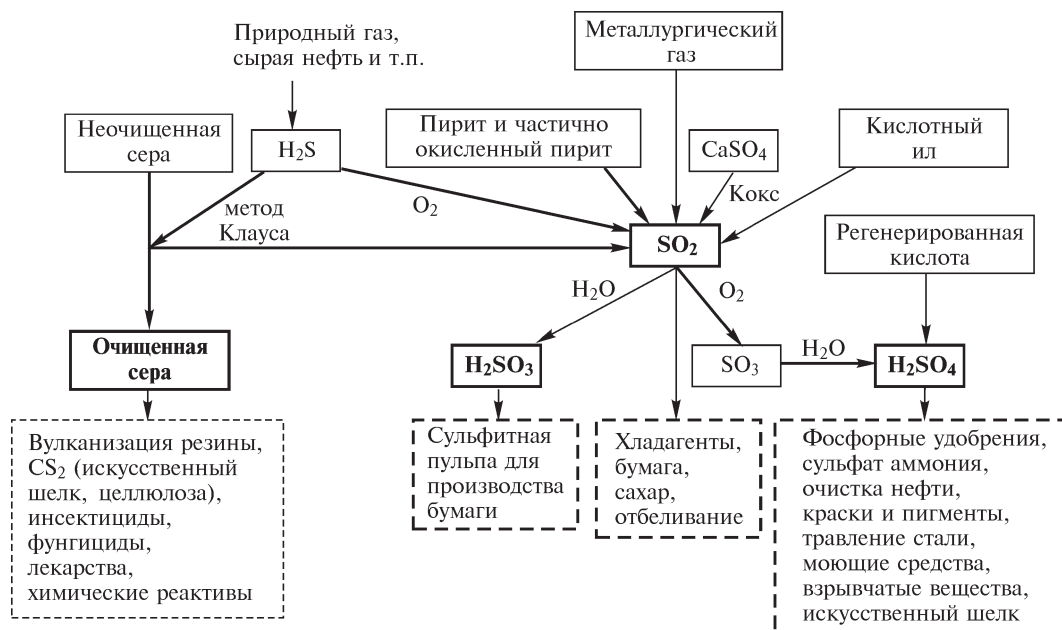
Фактически применение серы и ее главных соединений в промышленности настолько широко, что потребление серы в стране часто служит мерой ее экономического развития. Так, США, бывший СССР, Япония и Германия — лидеры мирового производства, в таком же порядке меняется и объем потребляемой в этих страны серы. Более подробное обсуждение применения серы в промышленности можно найти в соответствующих разделах, где рассматриваются соединения серы, и в ряде монографий [20–22].

15.1.4. Аллотропные формы серы [23–25]

Аллотропия серы более обширна и сложна, чем у любого другого элемента (за исключением, пожа-

луй, углерода после синтеза бесчисленных фуллереновых кластеров, т. 1, с. 279). Это обусловлено как большим разнообразием молекулярных форм, которые получаются за счет катенации $-\text{S}-\text{S}-$, так и многочисленными вариантами расположения этих молекул внутри кристалла. Действительно, связи $\text{S}-\text{S}$ очень разнообразны и подвижны: межатомное расстояние может меняться в широком диапазоне (0,180–0,260 нм) в зависимости от числа и кратности связей, в то время как валентные углы $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ меняются от 90° до 180° , а диэдральные (двугранные) углы $\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}$ от 0° до 180° (рис. 15.3).

По оценкам, энергия связи $\text{S}-\text{S}$ может достигать $430 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия стерически незатрудненной *одинарной связи* $-\text{S}-\text{S}-$, составляющая $265 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, среди всех гомоядерных одинарных связей уступает только энергии связи в H_2 ($435 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и связи $\text{C}-\text{C}$ ($330 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Обращает на себя внимание удивительная зависимость свойств жидкой серы от температуры; более ста лет назад впервые наблюдалось быстрое и обратимое ее загустевание в интервале температур $160\text{--}195^\circ\text{C}$. В течение последних 25 лет наблюдался значительный прогресс в наших знаниях о молекулярной структуре многих кристаллических аллотропных форм серы и о сложных молекулярных равновесиях, устанавливающихся в жидком и газообразном состояниях. Сера уникальна тем, что в настоящее время новые аллотропные формы целенаправленно синтезируют, используя кинетически



Большая часть серы идет на получение серной кислоты. Представлен баланс для серы как простого вещества и для серы в составе различных химических соединений. Хотя сера и ее соединения важны почти для всех отраслей экономики, они обычно применяются в процессе производства и редко оказываются в конечном продукте.

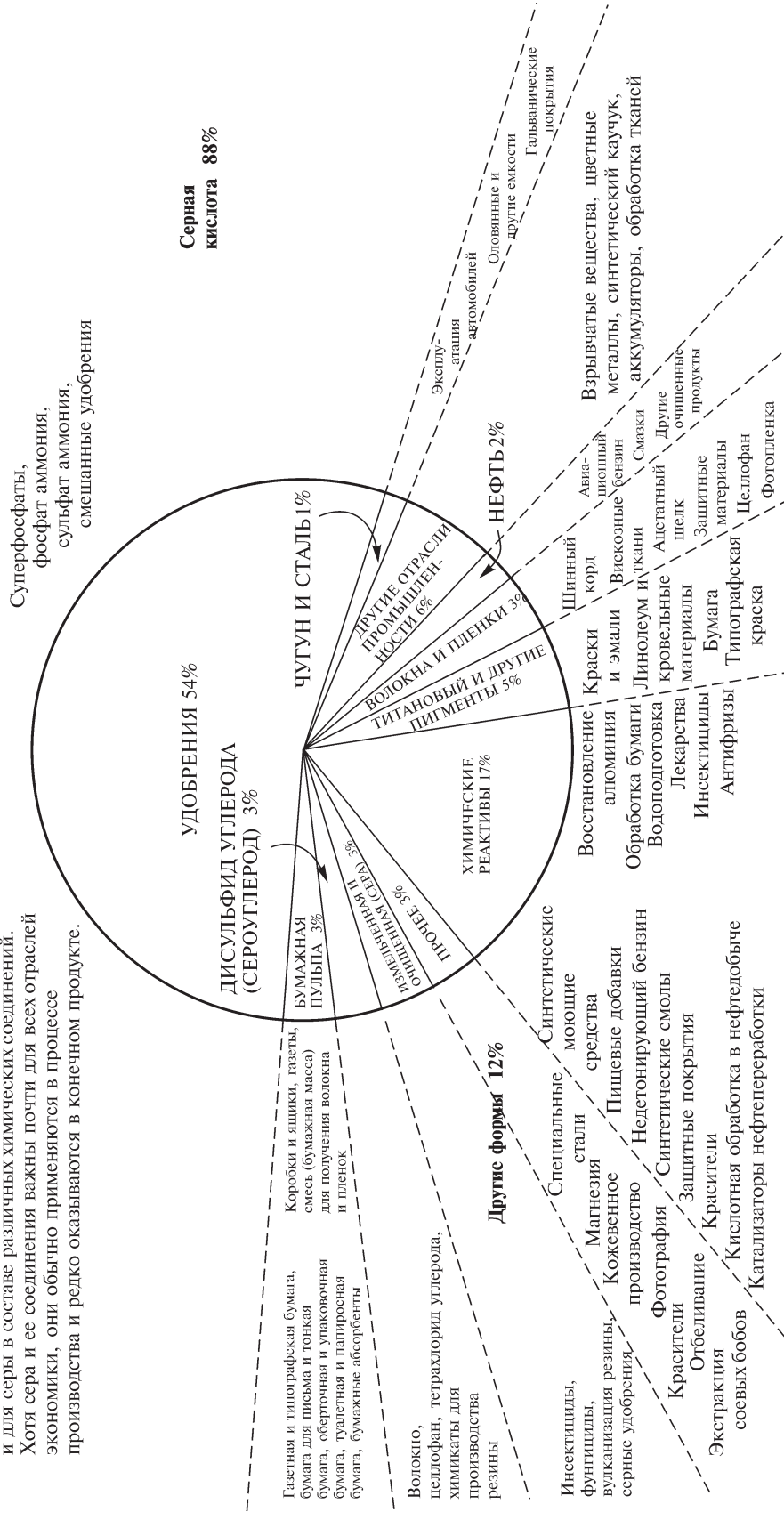


Рис. 15.2. Применение серы в виде серной кислоты и в другом виде

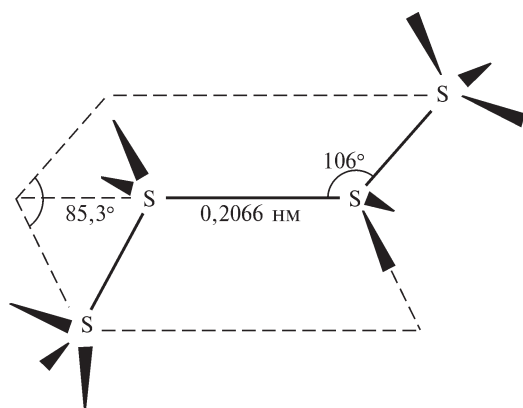


Рис. 15.3. Участок бесконечной цепи S_n , показывающий типичные значения валентного угла S–S–S (106°) и диэдрального угла S–S–S ($85,3^\circ$). Другие возможные варианты ориентации в пространстве связей от двух внутренних атомов серы и возможные направления цепи относительно двух внутренних атомов серы показаны черными линиями (см. также с. 15)

контролируемые реакции, которые обусловлены большой прочностью уже образовавшихся связей S–S; получено уже более дюжины новых кольцевых молекул *цикло-S_n*. Этой теме посвящено несколько отличных обзоров [23–25], в которых можно найти более подробные сведения и ссылки на оригинальные работы. Удобно начать рассмотре-

ние с нескольких классических аллотропных форм (сейчас известно, что они содержат циклические молекулы S_8), а затем перейти к другим циклическим олигомерам (*цикло-S_n*), различным цепочечным полимерам (*катена-S_n*), неустойчивым малым молекулам S_n ($n = 2-5$), наконец, — к свойствам жидкой и газообразной серы.

Обычная и наиболее устойчивая аллотропная форма серы — ромбическая α -форма желтого цвета, в которую постепенно превращаются все другие модификации при комнатной температуре. Поступающие в продажу цилиндрические серные палочки, серный цвет (сублимированная сера) и серное молоко (осажденная сера) — все относятся к этой аллотропной форме. Криоскопией в иоде (Э. Бекман, 1912 г.) было показано, что она содержит молекулы S_8 . Ромбическая сера была в числе первых веществ, исследованных рентгеноструктурным методом (У. Брэгг, 1914 г.), однако общеизвестная сегодня структура короны *цикло-S₈* не была окончательно установлена вплоть до 1935 г. [23]. Различные варианты изображения идеализированной структуры с симметрией D_{4d} приведены на рис. 15.4.

Упаковка молекул в кристалле в двух различных направлениях напоминает коленчатый вал, что в целом приводит к очень сложной структуре [23]. Ромбическая α -сера имеет плотность $2,069 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в чистом виде является хорошим электрическим

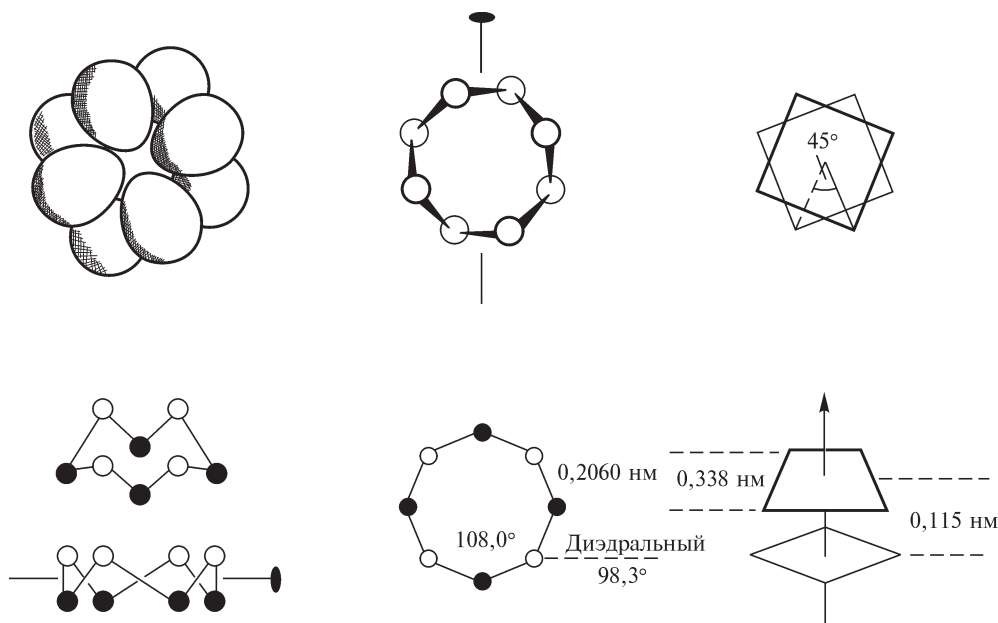


Рис. 15.4. Различные варианты изображения молекул *цикло-S₈*, обнаруженных в α -ромбической, β -моноклинной и γ -моноклинной сере

изолятором и отличным теплоизолятором, обладает исключительно низкой теплопроводностью, аналогично таким изоляторам, как слюда (т. 1, с. 335) и дерево. Данные о растворимости в некоторых распространенных растворителях приведены в табл. 15.4.

Примерно при 95,3 °С α -S₈ становится неустойчивой по отношению к β -моноклинной форме, в которой упаковка молекул S₈ другая, а их ориентация частично разупорядочена [26]. Это приводит к меньшей плотности (1,94–2,01 г·см⁻³), однако размеры колец S₈ в двух аллотропных формах очень близки. Переход одной формы в другую идет довольно медленно даже выше 100 °С, что позволяет определить температуру плавления метастабильных монокристаллов серы α -S₈: обычно указывают значение 112,8 °С, однако микрокристаллы могут плавиться при 115,1 °С. Для моноклинной β -S₈ обычно указывает «температуру плавления» 119,6 °С, однако она возрастает до 120,4 °С в случае микрокристаллов, а также может снижаться до 114,6 °С. Неопределенность обусловлена тем, что кольцо S₈ выше ~119 °С становится нестабильным и начинается образование других форм, что постепенно снижает температуру плавления. Ситуация напоминает равновесия, сопровождающие плавление безводной фосфорной кислоты (т. 1, с. 483). Моноклинную β -S₈ лучше всего получать кристаллизацией жидкой серы примерно при 100 °С и затем быстрым охлаждением до комнатной температуры,

чтобы замедлить образование ромбической α -S₈ при этих условиях. Моноклинную β -S₈ можно сохранять при комнатной температуре в течение нескольких недель, прежде чем она перейдет в более устойчивую ромбическую форму.

Третью кристаллическую модификацию, γ -моноклинную серу, впервые наблюдал в 1890 г. В. Мутман. Ее также называют «перламутровой»; ее можно получить медленным охлаждением расплава серы, нагретого выше 150 °С, или охлаждением горячих концентрированных растворов серы в EtOH, CS₂ или углеводородах. Однако лучше получать эти светло-желтые игольчатые кристаллы реакцией пиридина с этилксантогенатом меди(I) CuSSCOEt, механизм которой пока неясен. Так же как α - и β -сера, γ -моноклинная сера состоит из молекул *цикло*-S₈, но более плотно упакованных, что ведет к более высокой плотности (2,19 г·см⁻³). Она медленно превращается в α -S₈ при комнатной температуре, но быстрое нагревание ведет к плавлению при 106,8 °С.

Далее следует рассмотреть другие гомоциклические полиморфные модификации серы, содержащие от 6 до 20 атомов серы в кольце. Ромбоэдрическая форма, ϵ -сера, была впервые получена М. Энгелем в 1891 г. при действии концентрированной HCl на тиосульфаты HS₂O₃⁻ в насыщенном водном растворе при 0 °С. В 1914 г. было показано, что она гексамерна, но ее циклическое (*цикло*-S₆) строение не было установлено вплоть до 1958–

Таблица 15.4. Растворимость α -ромбической серы (при 25 °С, если не указано иные условия)

| Растворитель | CS ₂ | S ₂ Cl ₂ | Me ₂ CO | C ₆ H ₆ | CCl ₄ | Et ₂ O | C ₆ H ₁₄ | EtOH |
|---|--------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|-------|
| Растворимость, в г серы на 100 г растворителя (T, °С) | 35,5 ^{a)} | 17 ^{b)} (21 °С) | 2,5 | 2,1 | 0,86 ^{b)} | 0,283 (23 °С) | 0,25 (20 °С) | 0,065 |

^{a)} 55,6 при 60 °С; ^{b)} 97 при 110 °С; ^{b)} 1,94 при 60 °С.

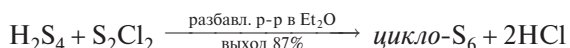
Таблица 15.5. Геометрические параметры некоторых молекул серы. Во всех случаях даны средние значения, кроме S₇, где отклонения наиболее существенны (см. текст)

| Молекула | Межатомное расстояние, нм | Валентный угол, град | Диэдральный угол, град |
|---|---------------------------|----------------------|------------------------|
| S ₂ (в матрице при 20 К) | 0,1889 | – | – |
| <i>цикло</i> -S ₆ | 0,2057 | 102,2 | 74,5 |
| <i>цикло</i> -S ₇ | 0,1993–0,2181 | 101,5–107,5 | 0,3–107,6 |
| <i>цикло</i> -S ₈ (α) | 0,2037 | 107,8 | 98,3 |
| <i>цикло</i> -S ₈ (β) | 0,2045 | 107,9 | – |
| <i>цикло</i> -S ₁₀ | 0,2056 | 106,2 | –77 и +123 |
| <i>цикло</i> -S ₁₂ | 0,2053 | 106,5 | 86,1 |
| <i>цикло</i> -S ₁₈ | 0,2059 | 106,3 | 84,4 |
| <i>цикло</i> -S ₂₀ | 0,2047 | 106,5 | 83,0 |
| <i>катена</i> -S _x | 0,2066 | 106,0 | 85,3 |

Таблица 15.6. Некоторые свойства аллотропных форм серы

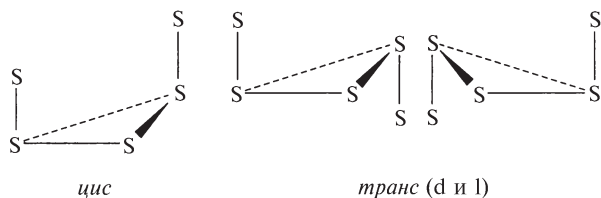
| Аллотропная форма | Цвет | Плотность, г · см ⁻³ | Т. пл. или разлож., °С |
|---|----------------------|---------------------------------|---|
| S ₂ (г) или в матрице при 20 К | Сине-фиолетовый | — | Очень устойчива при высокой температуре |
| S ₃ (г) | Вишнево-красный | — | Устойчива при высокой температуре |
| S ₆ | Красно-оранжевый | 2,209 | Разлаг. выше 50 °С |
| S ₇ | Желтый | 2,182 (-110 °С) | Разлаг. при 39 °С |
| α-S ₈ | Желтый | 2,069 | 112,8 °С (см. текст) |
| β-S ₈ | Желтый | 1,94–2,01 | 119,6 °С (см. текст) |
| γ-S ₈ | Светло-желтый | 2,19 | 106,8 °С (см. текст) |
| S ₉ | Ярко-желтый | — | Устойчива ниже комн. температуры |
| S ₁₀ | Светло-желто-зеленый | 2,103 (-110 °С) | Разлаг. выше 0 °С |
| S ₁₁ | — | — | — |
| S ₁₂ | Светло-желтый | 2,036 | 148 °С |
| S ₁₈ | Лимонно-желтый | 2,090 | пл. 128 °С (с разл.) |
| S ₂₀ | Светло-желтый | 2,016 | пл. 124 °С (с разл.) |
| S _∞ | Желтый | 2,01 | 104 °С (разл.) |

1961 гг. [23]. Эту аллотропную модификацию лучше всего получать по реакции



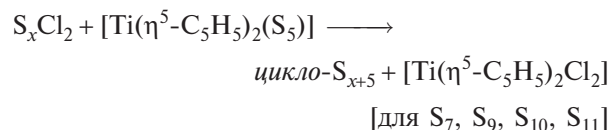
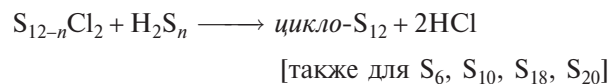
Цикл принимает конформацию «кресла»; его размеры сравниваются с размерами для других модификаций в табл. 15.5. Отметим, что *цикло-S*₆ имеет самые маленькие валентные и диэдральные углы среди всех изученных полисерных частиц; с учетом небольшой «полости» в центре молекулы и плотной упаковки молекул в кристалле это ведет к наибольшей плотности среди изученных полиморфных модификаций серы (табл. 15.6).

В *цикло-S*₆ и *цикло-S*₈ все атомы серы эквивалентны, межатомные расстояния, углы и конформации практически одинаковы. Это вовсе не обязательно для всех гомоциклических молекул. Так, при формировании кумулированных связей –S_n– добавление атомов серы к частице S₃ может происходить тремя способами: с образованием *цис*- (с), *d-транс*- (dt) и *l-транс*- (lt) форм:

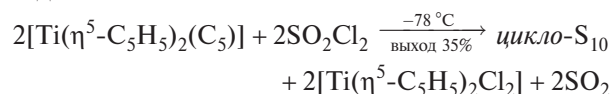


Как S₆ (кресло), так и S₈ (корона) относятся к *цис*-конформациям, но кольца большего размера имеют значительно более сложное строение.

По крайней мере еще восемь циклических модификаций серы были синтезированы за последние 25 лет благодаря изысканным работам М. Шмидта и его группы. Метод заключается в объединении молекул двух соединений с подходящими концевыми группами, которое приведет к заданному числу атомов серы, например:



Другой вариант — замещение лиганда и реакция объединения:



Получение и строение исходных веществ для этих реакций обсуждаются на с. 38 (H₂S_n), с. 44 (S_xCl₂) и с. 25 ([Ti(η⁵-C₅H₅)₂(S₅)).

Известно, что у S₇ существуют четыре кристаллические модификации. Одна из них, полученная кристаллизацией серы из раствора в CS₂ при –78 °С, быстро превращается в порошок при комнатной температуре, однако рентгеноструктурное исследование при –110 °С показало существование молекул *цикло-S*₇ с геометрическими параметрами, представленными на рис. 15.5,а [27]. Обращает на себя внимание очень большое межатомное

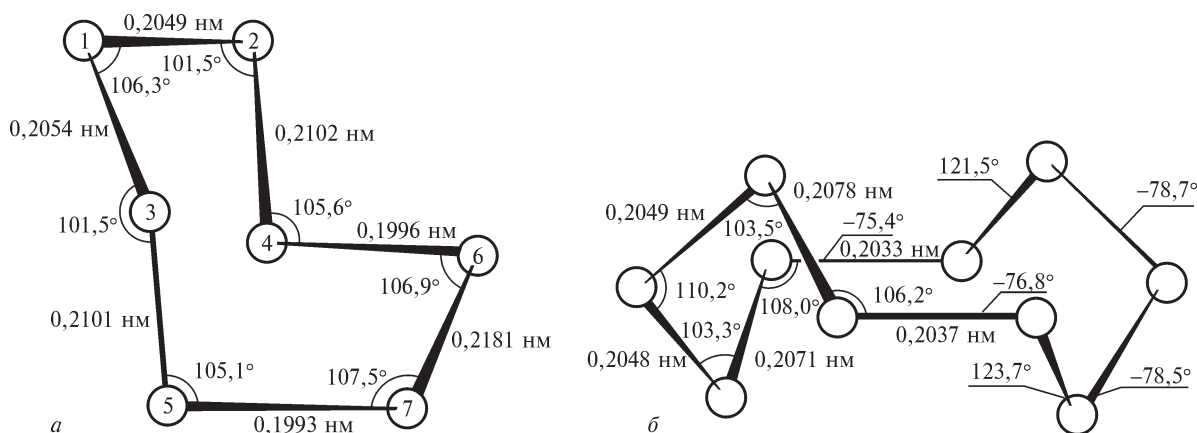


Рис. 15.5. Молекулярная структура *цикло-S₇* (а); показаны большое расстояние S(6)–(7) и чередование межатомных расстояний вне этой связи; точечная группа симметрии приблизительно C_s . Молекулярная структура *цикло-S₁₀* (б); указаны межатомные расстояния, валентные углы и диэдральные углы; расстояние между двумя «горизонтальными» связями равно 0,541 нм

расстояние S(6)–S(7) (0,2181 нм), которое, вероятно, обусловлено почти нулевым диэдральным углом S(4)–S(6)–S(7)–S(5). Эти атомы серы практически копланарны, что ведет к максимуму отталкивания между не участвующими в образовании связей неподеленными парами электронов у соседних атомов серы. В результате ослабления связи S(6)–S(7) соседние связи упрочняются (0,1995 нм), и наблюдается дальнейшее чередование длин связей (0,2102 и 0,2052 нм) в молекуле.

Строение *цикло-S₁₀* показано на рис. 15.5,б [28]. Молекула относится к очень редкой точечной группе симметрии D_2 (элементы симметрии — только три ортогональные оси вращения 2-го порядка). Средние значения межатомных расстояний и валентных углов близки к аналогичным параметрам для *цикло-S₁₂* (табл. 15.5), молекулу можно представить как совокупность двух идентичных фрагментов S_5 , полученных из молекулы S_{12} (рис. 15.6).

Цикло-S₁₂ занимает важное место среди циклических олигомеров серы. В классической работе Л. Полинга [29] предсказывалось, что молекула должна быть неустойчивой, хотя последующий синтез показал, что она уступает в устойчивости только *цикло-S₈*. Фактически основные принципы, заложенные в предсказание Полинга, верны, но он ошибочно рассматривал две совокупности атомов серы, расположенные в двух параллельных плоскостях, в то время как конфигурация молекулы такова, что атомы серы распределены в трех параллельных плоскостях. Разные варианты представления этой структуры приведены на рис. 15.6. Используя номенклатуру, описанную на с. 15, можно сделать вывод, что, в отличие от S_6 и S_8 , не все атомы S находятся в *цис*-положениях. Атомы серы в верхней и нижней плоскостях фактически образуют *цис*-формы, но для 6 атомов в центральной плоскости чередуются

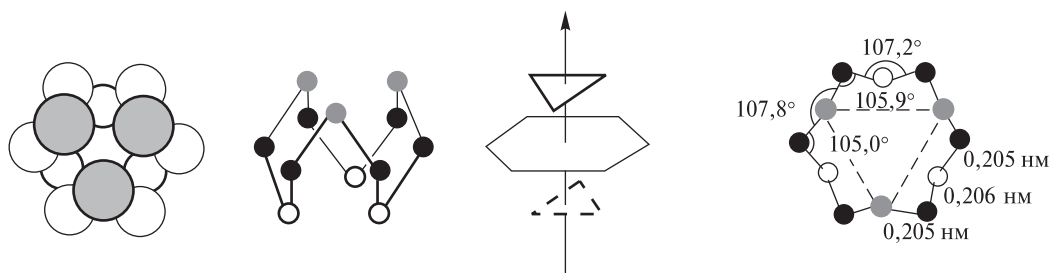
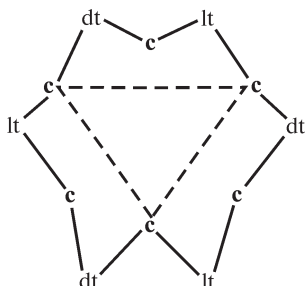


Рис. 15.6. Различные способы представления молекулярной структуры *цикло-S₁₂*, показывающие атомы серы в трех параллельных плоскостях. Идеализированная точечная группа симметрии D_{3d} , а значение двугранного угла $86,1 \pm 5,5^\circ$. В кристаллическом состоянии симметрия несколько искажена в сторону C_{2h} и центральная группа из шести атомов серы отклоняется от копланарности на $\pm 0,014$ нм

d-транс и l-транс-положения, что ведет к последовательности



Модификацию *цикло-S*₁₂ впервые получили в 1966 г. с выходом 3% по реакции H_2S_4 с S_2Cl_2 , но лучше получать это вещество взаимодействием разбавленных растворов H_2S_8 и S_4Cl_2 в Et_2O (выход 18%). Можно также извлечь *цикло-S*₁₂ из жидкой серы. Устойчивость этой аллотропной формы можно оценить по ее температуре плавления (148 °С), которая выше температуры плавления любой другой модификации и почти на 30 °С выше температуры начала разложения циклов S_8 .

Известны две аллотропные формы *цикло-S*₁₈. Строение первой из них показано на рис. 15.7,а. Если удалить по три следующих друг за другом атома из двух колец S_{12} и затем соединить получен-

ные 9-атомные фрагменты друг с другом, то получится описываемая структура. С другой стороны, эту структуру можно рассматривать как два параллельных 9-атомных витка (см. ниже), один закрученный влево, второй — вправо, соединенных вместе своими концами — *цис*-атомами S(5) и S(14). Межатомные расстояния составляют 0,204–0,211 нм (в среднем 0,206 нм), валентные углы — 103,7–108,3° (в среднем 106,3°) диэдральные углы — 79,1–90,0° (в среднем 84,5°). Эта форма *цикло-S*₁₈ образуется по реакции между H_2S_8 и S_{10}Cl_2 и представляет собой кристаллы лимонного цвета с температурой плавления 128 °С, которые могут храниться в темноте несколько суток без заметных изменений.

Вторая форма *цикло-S*₁₈ отвечает молекулярной структуре, показанной на рис. 15.7,б. Она включает 8-атомный дважды повторяющийся мотив *цис-транс-цис-транс-цис-транс-цис* (один — d-транс и другой — l-транс), соединенный на каждом конце мостиковыми одиночными *транс*-атомами серы, которые представляют собой два диаметрально противоположных атома вытянутого цикла.

Светло-желтые кристаллы *цикло-S*₂₀ (т. пл. 124 °С (с разл.), $d = 2,016 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) были получены по реакции H_2S_{10} и S_{10}Cl_2 . Молекулярная структура соединения показана на рис. 15.8 [31]. Межатомные

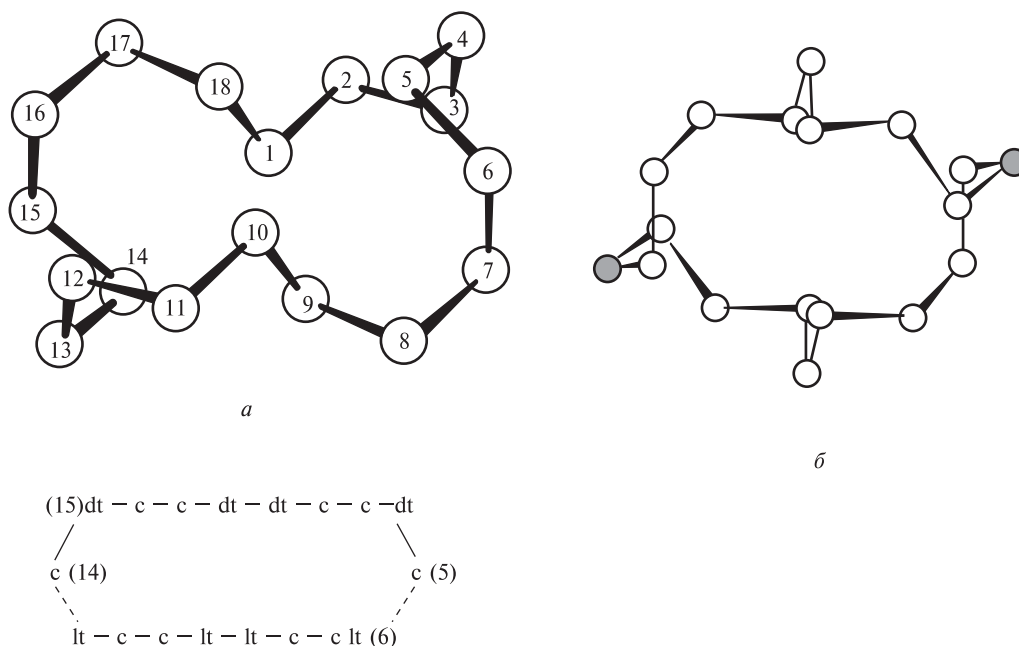


Рис. 15.7. Молекулярная структура одной формы *цикло-S*₁₈ (а) вместе с конформационной последовательностью двух спиральных фрагментов [30]. Молекулярная структура второй формы *цикло-S*₁₈ (б), показывающая *транс*-положение атомов серы в диаметрально противоположных позициях вытянутого цикла [25]

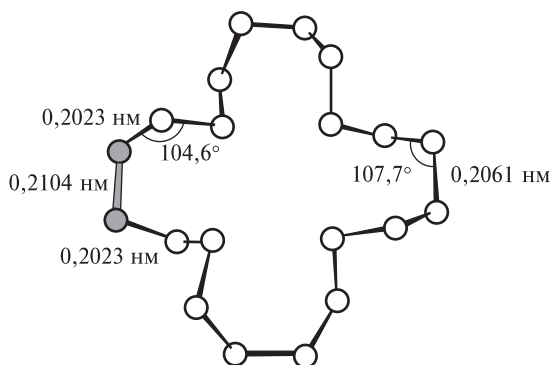


Рис. 15.8. Молекулярная структура *цикло-S₂₀*, показанная вдоль направления [001] [31]. Два соседних атома серы с наибольшим межатомным расстоянием выделены серым цветом

расстояния S–S находятся в интервале значений 0,2023–0,2104 нм (среднее 0,2042 нм), углы S–S–S — 104,6–107,7° (в среднем 106,4°), диэдральные углы — 66,3–89,9° (в среднем 84,7°). В этом случае конформационный мотив c-It-It-It-c повторяется четыре раза. Следует отметить, что для замыкания цикла требуется необычно длинная связь; эта же часть молекулы характеризуется наименьшими диэдральными углами, что приводит к увеличению отталкивания между соседними не участвующими в образовании связи неподеленными парами электронов. В соответствии с этим соседние связи в молекуле наиболее короткие.

Твердая поли-*катена*-сера существует во многих формах: она присутствует в резиноподобной сере, пластической (χ) сере, слоистой сере, волокнистой (ψ , ϕ), полимерной (μ) и нерастворимой (ω) сере, суперсублимированной сере, белой сере и в коммерческом продукте Кристекс (Crystex). Все они представляют собой метастабильные смеси аллотропных форм, содержащие более или менее определенные количества спиралей (S_∞), *цикло-S₈* и других молекулярных форм. Различные модификации серы получают путем осаждения серы из раствора или быстрым охлаждением горячей жидкой серы (скажем, от 400 °C). Лучше всего изучены волокнистая сера (плотность примерно 2,01 г·см⁻³), в которой спирали в основном параллельны, и пластинчатая сера, в которой они частично перекрещиваются. Нити волокнистой (резиноподобной, пластической серы), полученные осторожным вытягиванием, могут быть снова растянуты в 15 раз по отношению к обычной длине без существенной потери эластичности. Все эти формы превращаются в *цикло-S₈* (α) при комнат-

ной температуре, что создает значительные трудности в определении их строения рентгеноструктурным анализом [23]. Однако в настоящее время установлено, что волокнистая сера состоит из бесконечных цепочек из атомов серы, формирующих параллельно расположенные спирали, оси которых образуют плотноупакованную гексагональную сетку со стороной 0,463 нм. Структура содержит левые и правые спирали радиусом 0,095 нм, период повторяемости равен 1,380 нм и включает 10 атомов серы, уложенные в три витка, как показано на рис. 15.9. В пределах каждой спирали межатомное расстояние S–S равно 0,2066 нм, валентный угол S–S–S равен 106,0°, а диэдральный угол S–S–S–S составляет 85,3°.

Состав жидкой серы детально изучался, особенно в области температур, близких к температуре необычного перехода при 159,4 °C. При этой температуре практически все свойства жидкой серы меняются скачкообразно, например теплоемкость (λ -точка), плотность, скорость звука, поляризуемость, сжимаемость, цвет, электропроводность, поверхностное натяжение и особенно вязкость, которая в температурном интервале 160–195 °C возрастает более чем в 10 000 раз, прежде чем снова постепенно снижаться. Это явление в настоящее время объясняют, по крайней мере полуквантитативно, с помощью теории двустадийной поли-

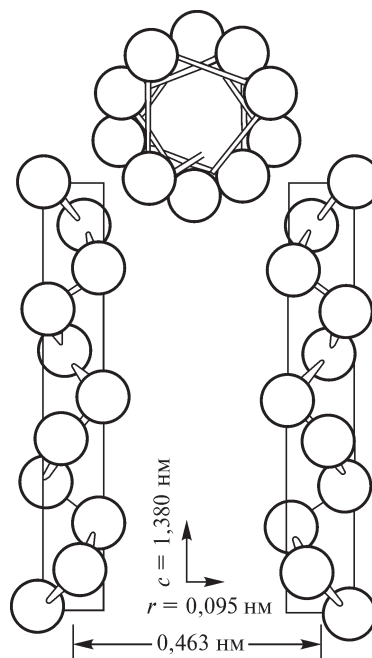
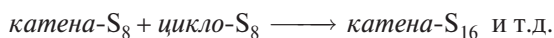
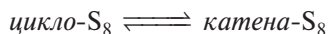


Рис. 15.9. Строение правых и левых спиралей S_∞ в волокнистой сере (см. текст)

меризации, включающей инициацию и распространение процесса:



Полимеризация — процесс светочувствительный, включает участие бирадикалов и ведет к образованию цепочек, длина которых достигает свыше 200 000 атомов серы около 180 °С; затем они медленно расщепляются до цепочек из ~1000 атомов S при 400 °С и ~100 S при 600 °С. Полимерная сера S_∞ — вещество темно-желтого цвета с краем поглощения при 350 нм (ср. с H₂S_n, с. 38), однако цвет часто искажается либо из-за присутствия органических примесей, либо (в чистой сере) из-за других сильно окрашенных частиц, таких как темный вишнево-красный тример S₃ или еще более интенсивно окрашенные бирадикалы S₄ и S₅.

Данные о давлении насыщенного пара над твердой и жидкой серой приведены в табл. 15.7. Молекулярный состав пара долго был под вопросом, однако благодаря работам Дж. Бирковица с соавторами [24] сейчас известно, что он содержит все молекулы S_n с 2 ≤ n ≤ 10, включая и те, в которых нечетное число атомов. Фактическая концентрация каждой из молекулярных форм зависит как от температуры, так и от давления. В насыщенном паре вплоть до 600 °С преобладает S₈, за ней идут S₆ и S₇, цвет пара зеленый. В интервале 620–720 °С S₆ и S₇ по количеству несколько превосходят S₈, однако концентрация этих трех молекулярных форм быстро падает по сравнению с концентрациями S₂, S₃ и S₄, а выше 720 °С преобладают молекулы S₂. При пониженном давлении концентрация S₂ еще значительнее и составляет более 80% при 530 °С и 100 мм рт. ст. и 99% при 730 °С и 1 мм рт. ст. Такой пар имеет фиолетовый цвет. Пар над FeS₂ при 850 °С тоже состоит из молекул S₂.

Наилучшие условия для наблюдения трисеры S₃ — 440 °С и 10 мм рт. ст., когда пар на 10–20% состоит из этих темных вишнево-красных частиц с угловым строением молекулы. Подобно озону (т. 1, с. 566) S₃ имеет синглетное основное состоя-

ние. Наилучшие условия для наблюдения тетрамеры S₄ — 450 °С и 20 мм рт. ст. (концентрация ~20%), однако ее структура все еще окончательно не установлена и может фактически представлять собой напряженное кольцо, неразветвленную бирадикальную цепочку или разветвленную цепь, изоструктурную с SO₃(г) (с. 55).

Большая устойчивость S₂ в газовой фазе при высокой температуре обусловлена существенной степенью двоевязности молекулы и снижением энтропии (TΔS) в результате разрушения олигомеров S_n с одинарными связями. Как и в случае O₂ (т. 1, с. 565), основное состояние — триплетный уровень ³Σ_g⁻, но расщепление внутри триплета намного больше, чем для O₂; фиолетовый цвет обусловлен переходом V³Σ_u⁻ ← X³Σ_g⁻ при 31 689 см⁻¹. Соответствующая эмиссия V → X наблюдается при сжигании соединений серы в восстановительном пламени; этот переход можно использовать для количественного аналитического определения концентрации соединений серы. Как и для O₂, существует также возбужденное синглетное состояние ¹Δ. Энергия диссоциации D₀⁰(S₂) равна 421,3 кДж·моль⁻¹, а межатомное расстояние в газовой фазе 0,1887 нм (см. табл. 15.5).

15.1.5. Атомные и физические свойства

Некоторые физические свойства серы были рассмотрены в предыдущем разделе: они существенно зависят от аллотропной формы и ее физического состояния. Сера (Z=16) имеет четыре стабильных изотопа, среди которых ³²S наиболее распространен в природе (95,02%). Другие изотопы — ³³S (0,75%), ³⁴S (4,21%) и ³⁶S (0,02%). Их распространенность варьируется в зависимости от источника серы, поэтому для обычных целей значение атомной массы серы нельзя определить более точно, чем 32,066(6) (т. 1, с. 25). Изменчивость атомной массы служит достаточно надежным геохимическим индикатором источника серы, а соотношение содержания изотопов в серосодержащих примесях даже используется для идентификации источника образцов нефти [15,32]. В таких работах обычно определяют соотношение содержаний двух наиболее распространенных изотопов (R = ³²S/³⁴S) и принимают за стандарт соотношение 22,22 для метеоритного троилита FeS. Отклонения от этого стандартного соотношения выражают в частях на тысячу (что иногда называют «промилле» и обозначают ‰):

$$\delta^{34}\text{S} = 1000(R_{\text{образец}} - R_{\text{стандарт}})/R_{\text{стандарт}}$$

Таблица 15.7. Давление пара над твердой цикло-S₈(α) и над жидкой серой

| | | | | | | | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|-----|-------|-----|--------|
| p, мм рт. ст. | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻³ | 10 ⁻¹ | 1 | 10 | 100 | 760 |
| t, °С | 39,0 | 81,1 | 141 | 186 | 244,9 | 328 | 444,61 |
| p, атм | 1 | 2 | 5 | 10 | 50 | 100 | 200 |
| t, °С | 444,61 | 495 | 574 | 644 | 833 | 936 | 1035 |

Примечание: 1 мм рт. ст. ≈ 133,322 Па, 1 атм = 101 325 Па.

[. . .]

Химия элементов – это не только теоретические концепции, изощренные лабораторные синтезы и виртуозные эксперименты. Это еще и современные химические технологии, в том числе тонкий неорганический синтез.

Учебник содержит сотни дополнений, посвященных приложениям химии в современном мире. Собирая материал для этих дополнений, авторы обращались непосредственно в сотни химических фирм, чтобы иметь максимально свежую информацию. Книга будет привлекательна для разных читателей: для тех, кто ценит логику и красоту науки, и для тех, кто прежде всего интересуется прикладными вопросами.

Этот лучший зарубежный учебник для студентов и аспирантов химических вузов будет также полезным справочником для преподавателей и научных работников.