

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. Гриневуд
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 ($\sim 10^{26} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и температурой ($\sim 10^{32} \text{ К}$), 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 ($T = 10^{31} \text{ К}$) гравитация выделилась как отдельная сила, а через 10^{-35} с (10^{28} К) 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} К , что позволило дифференцироваться электромагнитным и слабым взаимодействиям. К моменту $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ ($1,4 \cdot 10^{12} \text{ К}$) 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. $Z \approx 42$);

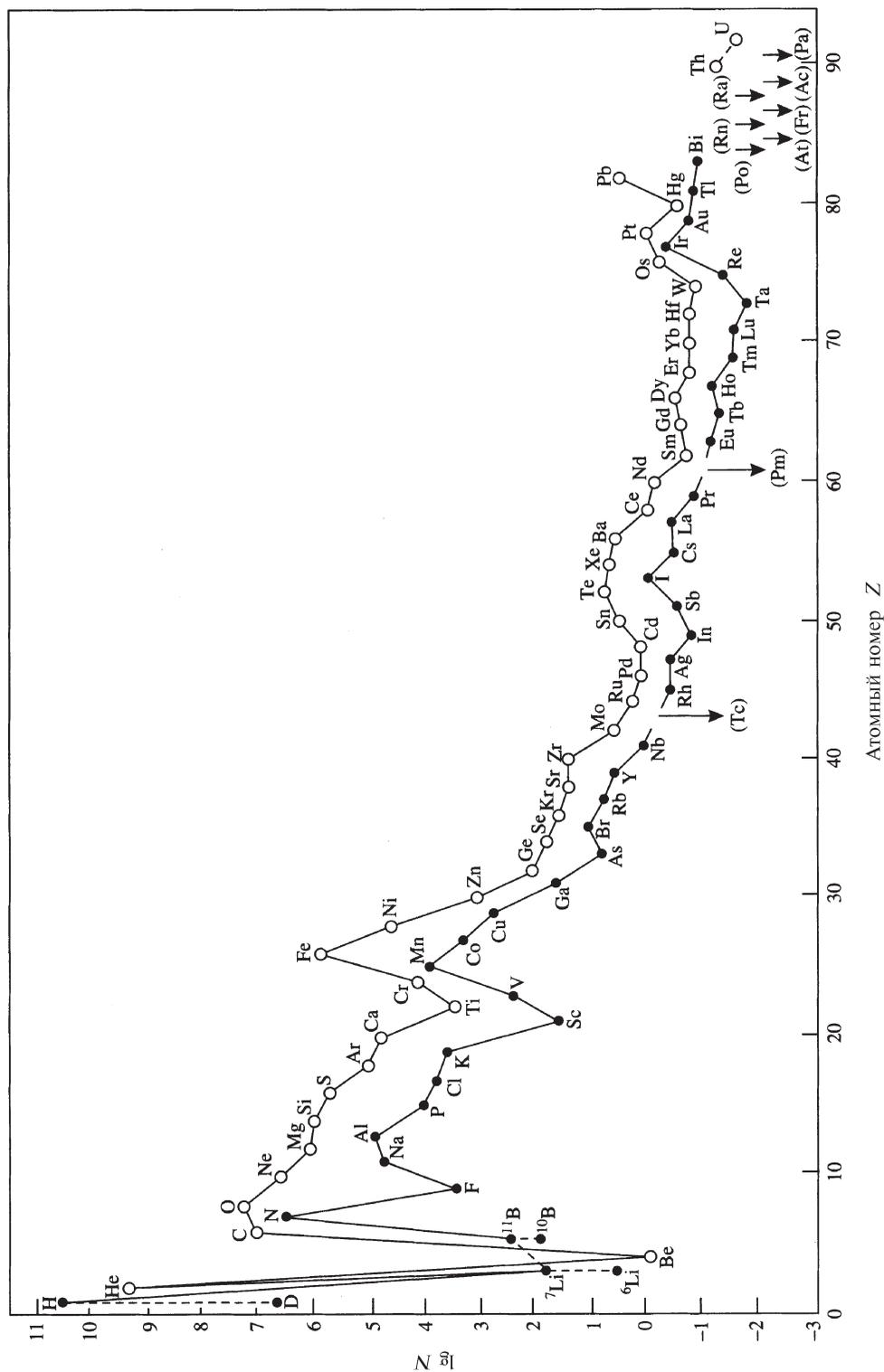


Рис. 1.1. Распространенность элементов во Вселенной как функция атомного номера Z . Распространенность выражена как число атомов на 10^6 атомов Si и отложена в логарифмической шкале [A.G.W. Cameron, Space Sci. Rev., 15, 121–146 (1973)], учтены также некоторые более новые данные)

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 О с большой массой в верхней части диаграммы до маленьких плотных, красноватых звезд класса М 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».

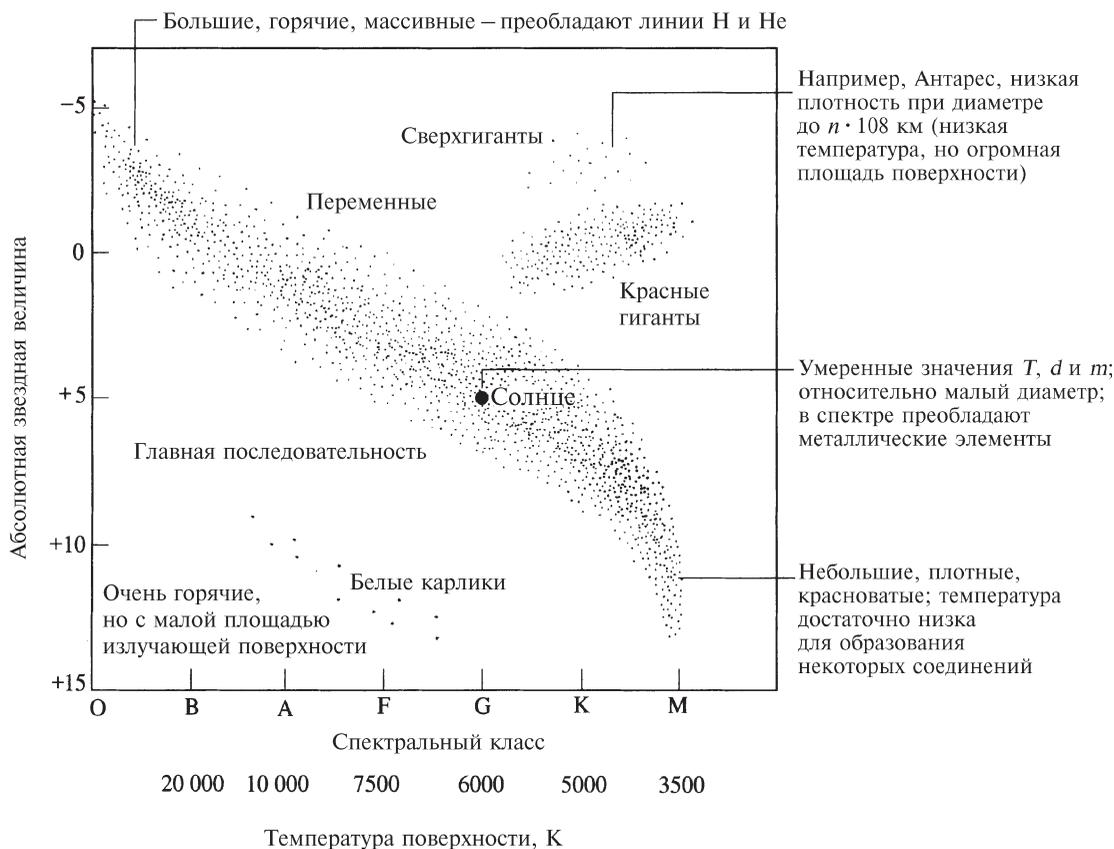


Рис. 1.2. Диаграмма Герцшпрунга–Ресселла для звезд с известной светимостью и спектральным классом

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

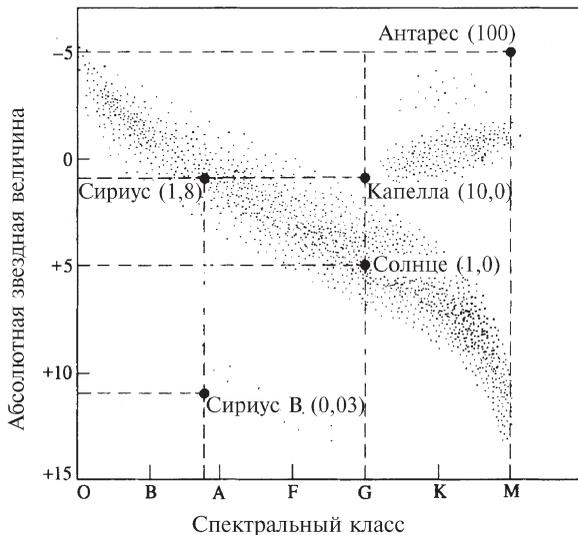


Рис. 1.3. Сопоставление различных звезд на диаграмме Герцшпрунга–Ресселла. Числа в скобках обозначают приблизительный диаметр звезды (диаметр Солнца принят за единицу)

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

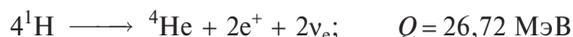
Когда температура сжимающейся массы атомов водорода и гелия достигает $\sim 10^7$ К, становится возможным протекание последовательности термоядерных реакций, наиболее важные из которых приведены в табл. 1.2.

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%.

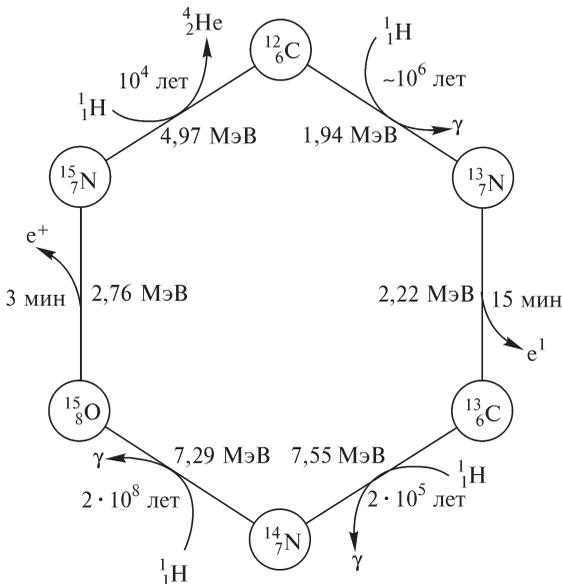
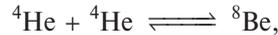


Рис. 1.4. Каталитический C–N–O-цикл конверсии ^1H в ^4He . Указаны рассчитанные времена полупревращения для отдельных стадий при $1,5 \cdot 10^7$ К

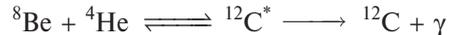
Когда в подобной Солнцу звезде главной последовательности выгорает, превратившись в гелий, около 10% водорода, направленное вовне тепловое давление излучения становится недостаточным, чтобы противостоять силам гравитации, и наступает следующая стадия сжатия. В ходе этого процесса гелий концентрируется 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

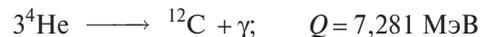
Основные ядерные реакции при горении гелия таковы:



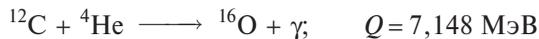
и



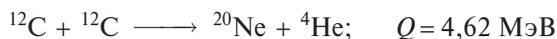
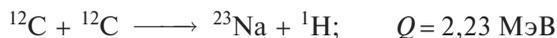
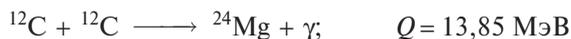
Ядро ^8Be неустойчиво по отношению к α -распаду ($t_{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-16}$ с), так как его энергия на 0,094 МэВ выше энергии двух ядер гелия; рассчитано, что равновесное соотношение ^8Be и ^4He в ядре красного гиганта близко к 10^{-9} . Это очень маленькая величина, но ее достаточно, чтобы обеспечить 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:



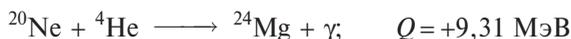
Эти реакции приводят к выгоранию гелия, ранее образовавшегося при горении водорода, и к появлению состоящего из углерода, кислорода и неона внутреннего ядра звезды, которое, как и ранее, разогревается за счет гравитационного сжатия. При температуре $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ К}$ становится возможным, 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 таблице 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

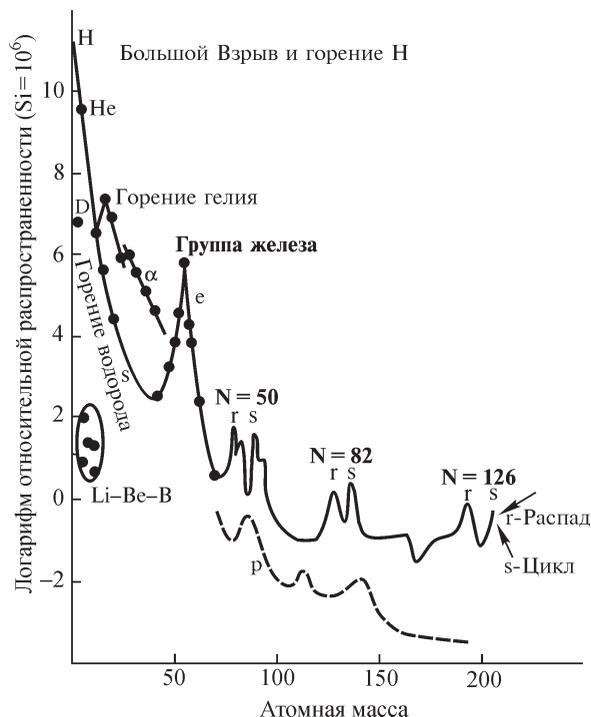
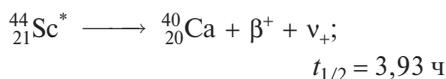
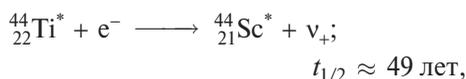


Рис. 1.5. Схематическое представление основных особенностей кривой распространенностей во Вселенной, показанной на рис. 1.1. Отмечены различные типы процессов в звездах, ответственные за синтез элементов. (По Э. Берриджу и др. [6])

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).

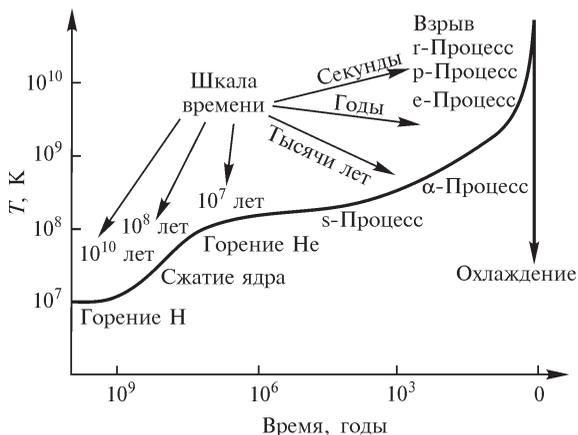


Рис. 1.6. Временные шкалы различных процессов синтеза элементов в звездах. Кривая схематически изображает температуру в центре звезды как функцию времени для звезды с массой, близкой к массе Солнца [6]

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 — $^{196}_{80}\text{Hg}$.

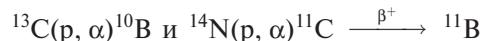
1.5.7. x -Процесс

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

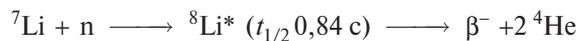
расходошаться. Поэтому их существование во Вселенной, пусть и в относительно малых количествах, кажется очень удивительным. Более того, даже если бы все эти изотопы каким-то способом и образовались в звездах, они не могли бы выдерживать температуру в их недрах: их энергии связи таковы, что дейтерий разрушился 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 тяжёлые 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 $^8\text{Li}^*$:



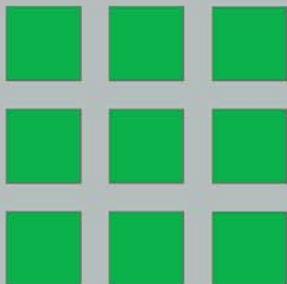
Если $^8\text{Li}^*$, прежде чем распасться, столкнется с одним из наиболее часто встречающихся здесь ядер ^4He , может образоваться ^{11}B ($^8\text{Li}^* + ^4\text{He} \rightarrow ^{11}\text{B} + n$), который в этих условиях более устойчив, чем в областях с повышенным содержанием протонов, где выше 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:



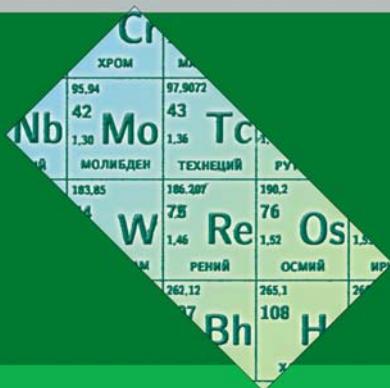
Таким образом, оценки относительной распространённости различных изотопов легких элементов Li, Be и B в некоторой степени зависят от принятой модели Большого Взрыва. Экспериментальные значения их распространённости, возможно, позволят со временем сделать более определенные заключения об относительной 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**

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 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	65
Тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	65
Дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	67
Полийтионовые кислоты H_2SnO_6	67
Сернистая кислота H_2SO_3	69
Дисернистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	71
Дитионистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	71
15.2.7. Соединения серы с азотом	72
Бинарные нитриды серы	73
Катионы и анионы, содержащие серу и азот	79
Имиды серы $\text{S}_{8-n}(\text{NH})_n$	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 не доставало маневренности, и своей сокрушительной победой Эдуард III объяснял главным образом лучникам, 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 гидрированного 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 осадочные 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 (вермилион)	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 $1,5 \cdot 10^9$ 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:

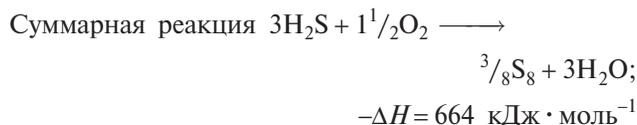
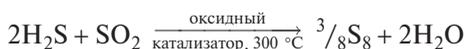
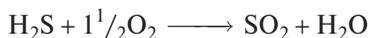


Таблица 15.3. Расчетные мировые запасы серы

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

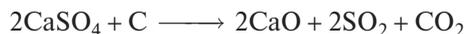
При большом числе реакторов можно достичь 95–96%-ного превращения и извлечения, а строгие законодательные ограничения по загрязнению воздуха заставляют добиваться значения 99%. Аналогичная последовательность реакций используется при получении серы из сырой нефти, за исключением того обстоятельства, что 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 °С:

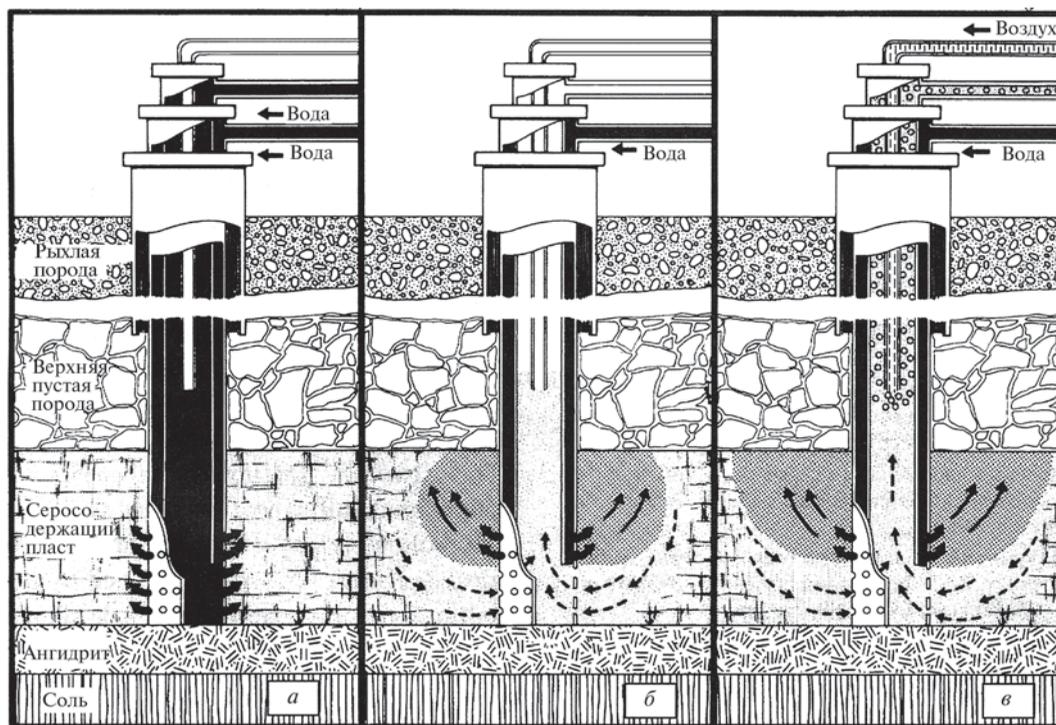


Выделяющийся SO_2 затем используют для получения серной кислоты контактным способом (с. 60). По другому способу аммиак и CO_2 можно пропускать в суспензию гипса; при этом получается сульфат аммония, который применяют как удобрение:

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.

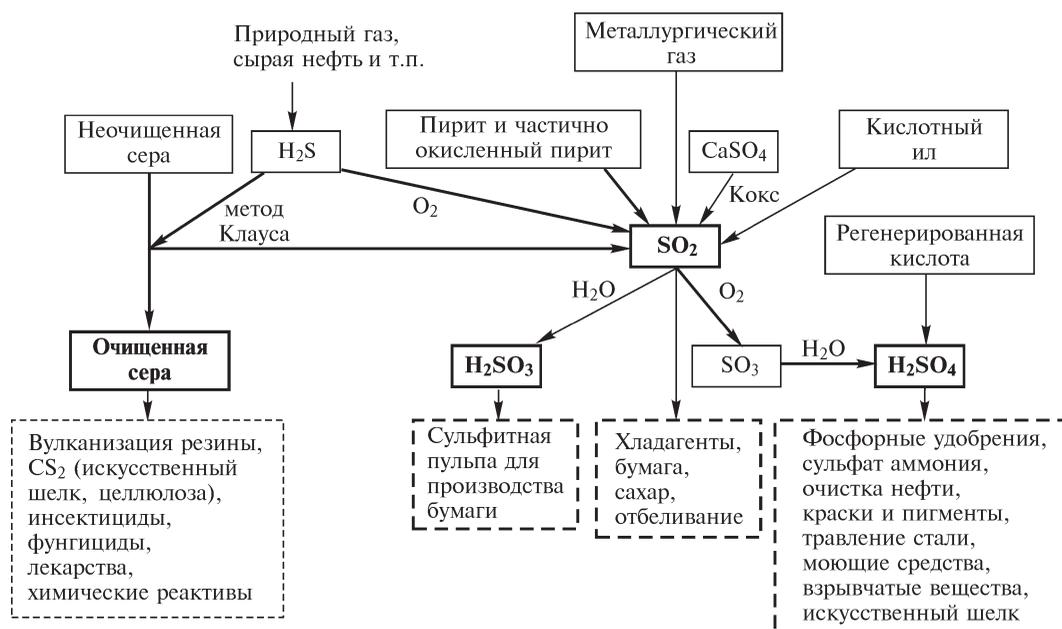
Фактически применение серы и ее главных соединений в промышленности настолько широко, что потребление серы в стране часто служит мерой ее экономического развития. Так, США, бывший СССР, Япония и Германия — лидеры мирового производства, в таком же порядке меняется и объем потребляемой в этих страны серы. 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



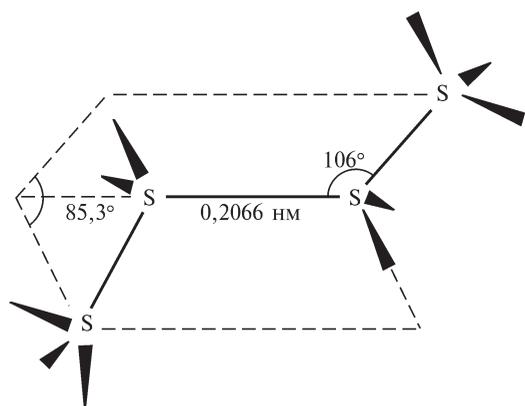


Рис. 15.3. Участок бесконечной цепи S_n , показывающий типичные значения валентного угла S–S–S (106°) и диэдрального угла S–S–S ($85,3^\circ$). Другие возможные варианты ориентации в пространстве связей от двух внутренних атомов серы и возможные направления цепи относительно двух внутренних атомов серы 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- S_8* 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

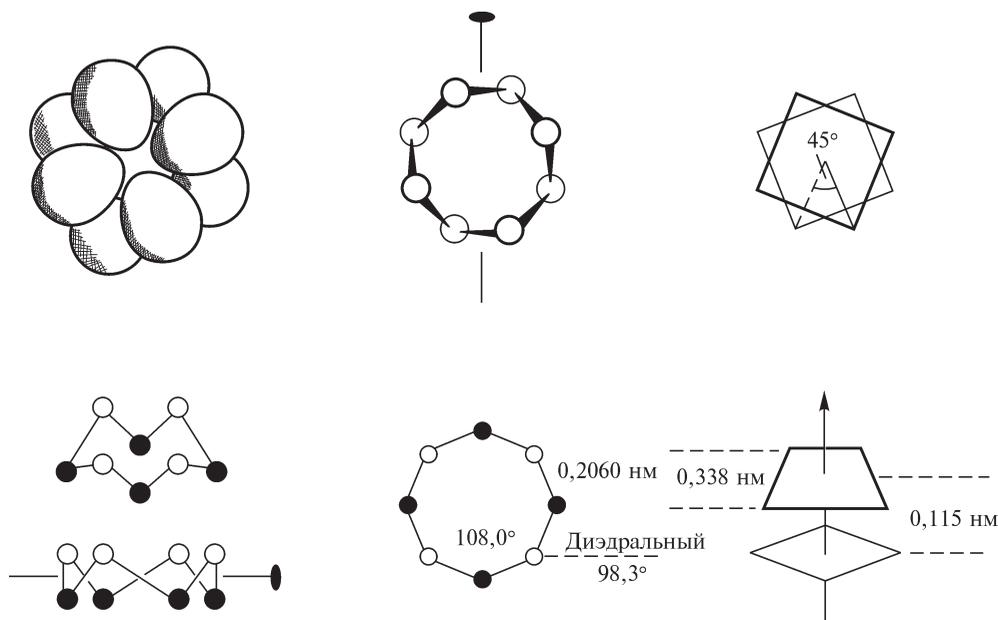


Рис. 15.4. Различные варианты изображения молекул *цикло- S_8* , обнаруженных в α -ромбической, β -моноклинной и γ -моноклинной сере

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 ^{а)}	17 ^{б)} (21 °С)	2,5	2,1	0,86 ^{в)}	0,283 (23 °С)	0,25 (20 °С)	0,065

^{а)} 55,6 при 60 °С; ^{б)} 97 при 110 °С; ^{в)} 1,94 при 60 °С.

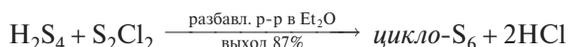
Таблица 15.5. Геометрические параметры некоторых молекул серы. Во всех случаях даны средние значения, кроме S₇, где отклонения наиболее существенны (см. текст)

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

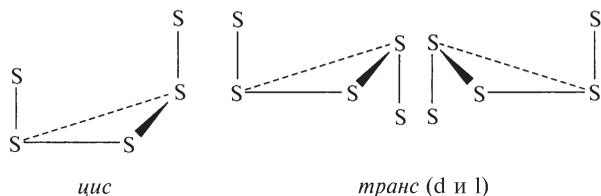
Аллотропная форма	Цвет	Плотность, г · см ⁻³	Т. пл. или разлож., °С
S ₂ (г) или в матрице при 20 К	Сине-фиолетовый	—	Очень устойчива при высокой температуре
S ₃ (г)	Вишнево-красный	—	Устойчива при высокой температуре
S ₆	Красно-оранжевый	2,209	Разлаг. выше 50 °С
S ₇	Желтый	2,182 (-110 °С)	Разлаг. при 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



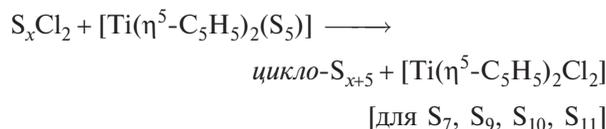
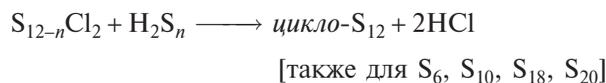
Цикл принимает конформацию «кресла»; его размеры сравниваются с размерами для других модификаций в табл. 15.5. Отметим, что *цикло-S*₆ имеет самые маленькие валентные и диэдральные углы среди всех изученных полисерных частиц; с учетом небольшой «полости» в центре молекулы и плотной упаковки молекул в 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:

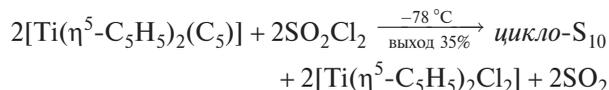


Как S₆ (кресло), так и S₈ (корона) относятся к *цис*-конформациям, но кольца большего размера имеют значительно более сложное строение.

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

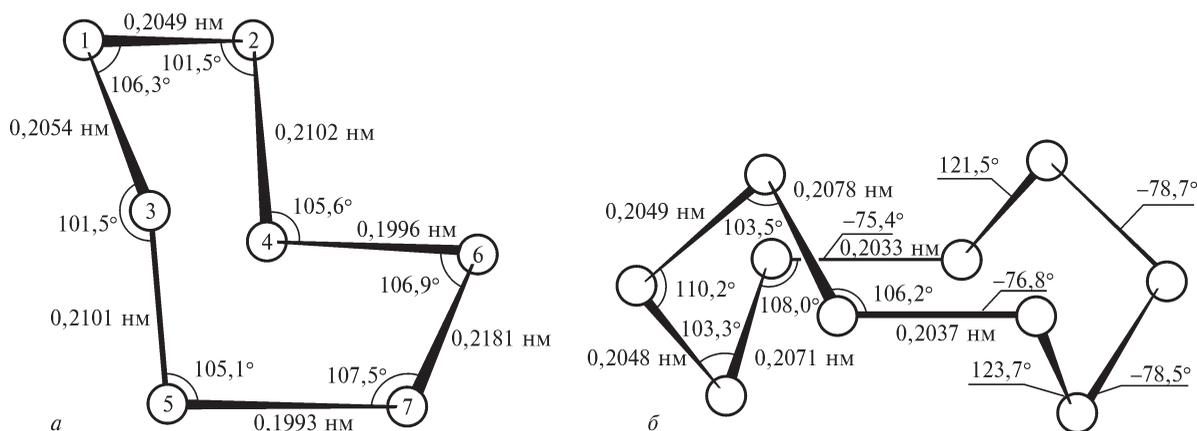


Рис. 15.5. Молекулярная структура *цикло-S₇* (а); показаны большое расстояние S(6)–(7) и чередование межатомных расстояний вне этой связи; точечная группа симметрии приблизительно C_s . Молекулярная структура *цикло-S₁₀* (б); указаны межатомные расстояния, валентные углы и диэдральные углы; расстояние 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 связей 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

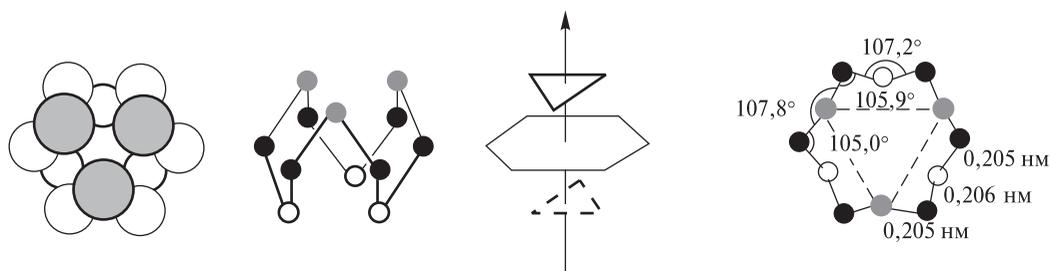
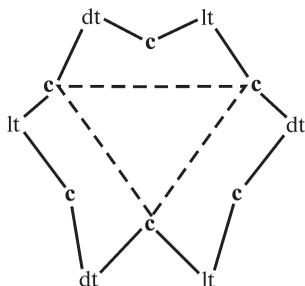


Рис. 15.6. Различные способы представления молекулярной структуры *цикло-S₁₂*, показывающие атомы серы в трех параллельных плоскостях. Идеализированная точечная группа симметрии D_{3d} , а значение двугранного угла $86,1 \pm 5,5^\circ$. В кристаллическом состоянии симметрия несколько искажена в сторону 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

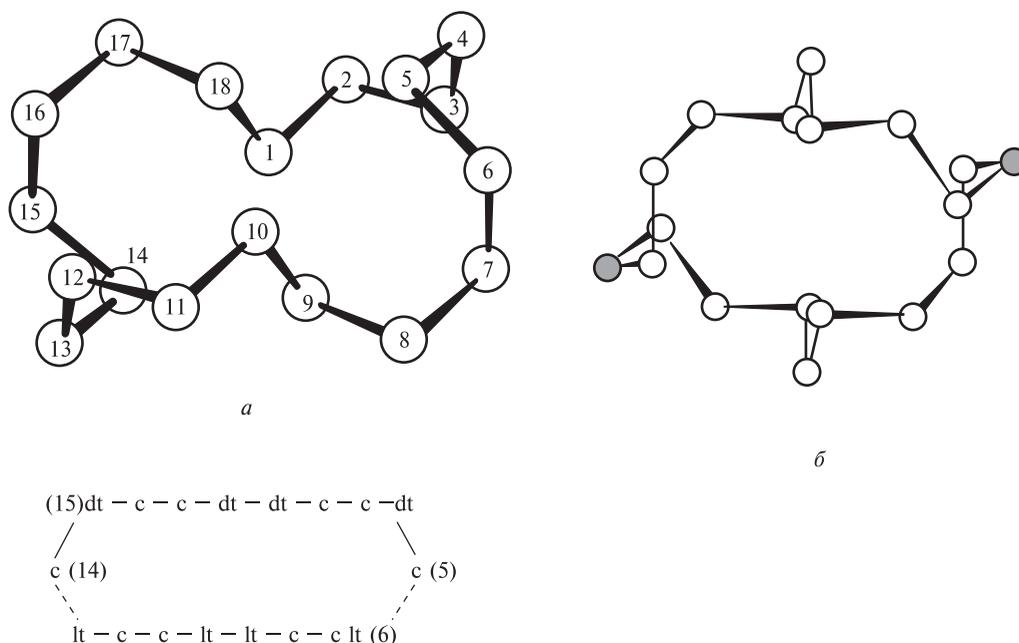


Рис. 15.7. Молекулярная структура одной формы *цикло-S*₁₈ (а) вместе с конформационной последовательностью двух спиральных фрагментов [30]. Молекулярная структура второй формы *цикло-S*₁₈ (б), показывающая *транс*-положение атомов серы в диаметрально противоположных позициях вытянутого цикла [25]

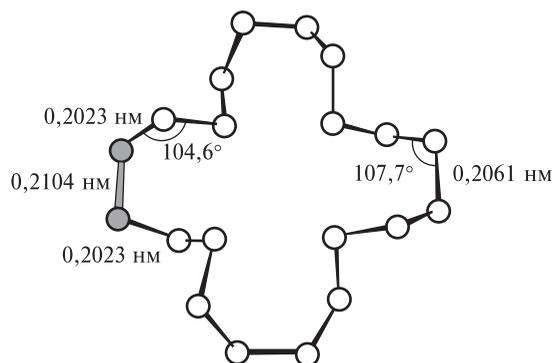


Рис. 15.8. Молекулярная структура *цикло-S₂₀*, показанная вдоль направления [001] [31]. Два соседних атома серы с наибольшим межатомным расстоянием выделены серым цветом

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-

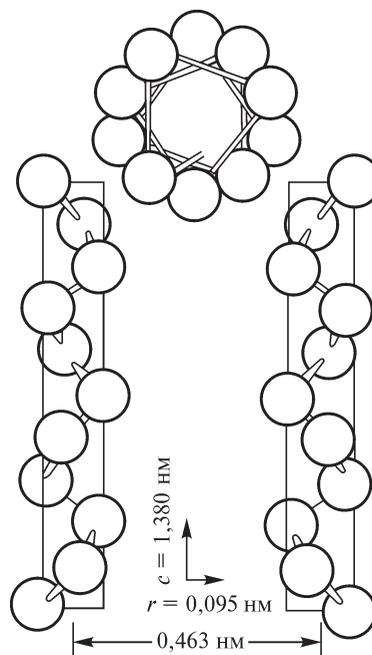


Рис. 15.9. Строение правых и левых спиралей S_∞ в волокнистой сере (см. текст)

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 H_2S_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 S_3 или еще более интенсивно окрашенные бирадикалы S_4 и S_5 .

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 $2 \leq n \leq 10$, 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 S_8 , за ней идут S_6 и S_7 , цвет пара зеленый. В интервале 620–720 °С S_6 и S_7 по количеству несколько превосходят S_8 , однако концентрация этих трех молекулярных форм быстро падает по сравнению с концентрациями S_2 , S_3 и S_4 , а выше 720 °С преобладают молекулы S_2 . При пониженном давлении концентрация S_2 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 FeS_2 при 850 °С тоже состоит из молекул S_2 .

Наилучшие условия для наблюдения трисеры S_3 — 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) S_3 имеет синглетное основное состоя-

ние. Наилучшие условия для наблюдения тетрасеры S_4 — 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 $SO_3(g)$ (с. 55).

Большая устойчивость S_2 в газовой фазе при высокой температуре обусловлена существенной степенью двосвязности молекулы и снижением энтропии ($T\Delta S$) в результате разрушения олигомеров S_n с одинарными связями. Как и в случае O_2 (т. 1, с. 565), основное состояние — триплетный уровень $^3\Sigma_g^-$, но расщепление внутри триплета намного больше, чем для O_2 ; фиолетовый цвет обусловлен переходом $V^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ при $31\,689\text{ см}^{-1}$. Соответствующая эмиссия $V \rightarrow X$ наблюдается при сжигании соединений серы в восстановительном пламени; этот переход можно использовать для количественного аналитического определения концентрации соединений серы. Как и для O_2 , существует также возбужденное синглетное состояние $^1\Delta$. Энергия диссоциации $D_0^0(S_2)$ равна $421,3\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а межатомное расстояние в газовой фазе $0,1887\text{ нм}$ (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 ^{32}S наиболее распространен в природе (95,02%). Другие изотопы — ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%) и ^{36}S (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 ($R = ^{32}S/^{34}S$) 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 ‰):

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

Таблица 15.7. Давление пара над твердой $\text{цикло-S}_8(\alpha)$ 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. $\approx 133,322\text{ Па}$, 1 атм = $101\,325\text{ Па}$.

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.