

*Т.В. Ступко*

**ОСНОВЫ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ЧАСТЬ II**

**Красноярск 2016**

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

*Т.В. Ступко*

# **ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ЧАСТЬ II**

*Курс лекций*

*Рекомендовано научно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Технология продуктов питания из растительного сырья», 19.03.03 «Технология продуктов питания животного происхождения»*

Красноярск 2016

ББК 24.1  
С 88

*Рецензенты:*

*Г.В. Бурмакина*, д-р хим. наук, главный научный сотрудник  
ИХХТ СО РАН

*А.С. Казаченко*, канд. хим. наук, доцент кафедры физической  
и неорганической химии ИЦМиМ СФУ

С 88 **Ступко, Т.В.**  
**Основы общей и неорганической химии:** курс лекций. Ч. II /  
Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016. – 174 с.

В издании рассмотрены основы неорганической химии: свойства неметаллов и их основных соединений, свойства металлов и их соединений.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Технология продуктов питания из растительного сырья», 19.03.03 «Технология продуктов питания животного происхождения».

ББК 24.1

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Основы общей и неорганической химии» составлено в виде комплекса из трех частей. Вторая часть пособия представляет курс лекций по неорганической химии.

В пособии рассмотрены свойства элементов периодической системы. Первый раздел содержит сведения о свойствах неметаллов и их основных соединений. Рассмотрены закономерности изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений в зависимости от нахождения элемента в периодической таблице. Вторым разделом составляет теоретический материал о свойствах металлов III, II и I A групп, а так же об их соединениях. В третьем разделе пособия рассмотрены свойства и основные закономерности их изменения для d-элементов. Текст теоретического материала сопровождается рисунками, схемами и таблицами. Курс неорганической химии является основополагающим при изучении дисциплин естественно-научного цикла, на знание основных закономерностей химии студенты должны будут опираться при освоении дисциплин «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Органическая химия», «Физическая и коллоидная химия», а также учебных предметов профессионального цикла.

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой курса «Основы общей и неорганической химии» и является продолжением части I (темы 1–4). Весь материал в соответствии с программами разбит на отдельные модули и модульные единицы. В данное пособие включены теоретические вопросы курса, вопросы для подготовки к зачету, список литературы. Задания для самостоятельной работы студентов, разобранные примеры решения задач, а также справочные материалы, необходимые при решении задач, даны в дополнительном пособии, которое является продолжением настоящего. Учебное пособие будет полезно для подготовки к практическим занятиям и выполнению проверочных контрольных мероприятий – тестов, контрольных работ, экзамена. Отдельные темы курса не читаются на лекциях, а рассматриваются на лабораторно-практических занятиях или изучаются самостоятельно, о чем есть указания в сносках к тексту.

После каждой темы курса в пособии даны контрольные вопросы, которые помогут студенту проверить свои знания.

Пособие не заменяет работу на лекции, однако поможет уточнить и расширить материал, прослушанный в аудитории.

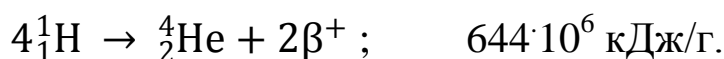
## 5. СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 5.1. Водород<sup>1</sup>

#### *Нахождение в природе*

Водород – Н – (Hydrogene) – «рождающий воду».

Самый распространенный элемент во Вселенной. Составляет основную массу Солнца, звезд, в которых протекает термоядерная реакция, являющаяся источником энергии:



На Земле кларк<sup>2</sup> водорода = 3 % (9-е место). В виде простого вещества его очень мало, в основном он находится в верхних слоях атмосферы. Основная масса входит в состав воды, углеводородов, глин, минералов, организмов.

#### *Строение атома<sup>3</sup>*

Водород  $\frac{1}{1}\text{H}$ . Электронная конфигурация  $1s^1$ . Самый маленький радиус атома – 79 пм. Ион водорода  $\text{H}^+$ , это протон, размер его в  $10^4$  раз меньше радиуса атома. В атоме водорода нет сил отталкивания.

Водород имеет три изотопа  $\frac{1}{1}\text{H}$  (H) – протий (99,985 %),  $\frac{2}{1}\text{H}$  (D) – дейтерий (0,015 %),  $\frac{3}{1}\text{H}$  (T) – тритий.

Отношение содержания H:D:T = 1:1,46·10<sup>-5</sup>:4,0·10<sup>-15</sup>.

Простое вещество – водород  $\text{H}_2$  – молекула состоит из 2 атомов, связанных ковалентной неполярной связью с энергией 436 кДж/моль.

#### *Положение в периодической таблице*

Водород – первый элемент Периодической системы элементов. Относится к s-элементам и является электронным аналогом элементов I A группы (щелочные металлы). Это обуславливает сходство оп-

---

<sup>1</sup> Изучается самостоятельно.

<sup>2</sup> Кларковское число (или кларки элементов, еще чаще говорят просто кларк элемента) – число, выражающее среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле в целом, космических телах и других геохимических или космохимических системах. Название получено в честь американского геохимика Франка Уиглсуорта Кларка.

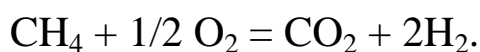
<sup>3</sup> См.: Ступко Т.В. Основы общей и неорганической химии: курс лекций. Ч. I. – Красноярск, 2016. – С. 32.

тических спектров водорода и щелочных металлов. Водород, как и щелочные металлы, проявляет степень окисления +1, являясь типичным восстановителем. Однако ионизационный потенциал водорода много больше и равен 1312 кДж/моль, так как единственный электрон прочно связан с ядром из-за отсутствия сил отталкивания. С другой стороны, в атоме водорода, как и в атомах галогенов не хватает 1 электрона до завершения последнего электронного слоя, поэтому, он может проявлять степень окисления -1, являясь окислителем. Сходен водород с галогенами по агрегатному состоянию (газы) и по строению молекул. Таким образом, положение водорода в Периодической системе не однозначно – и I А группа и VII А группа.

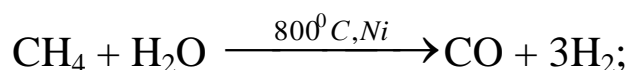
### *Получение*

В промышленности для получения водорода используют природные газы, а также газы, получаемые при переработке нефти, коксовании и газификации угля и других топлив.

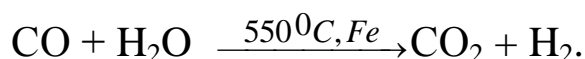
При производстве водорода из природного газа (основной компонент – метан) проводят его каталитическое взаимодействие с водяным паром и неполное окисление кислородом:



Конверсионный метод:

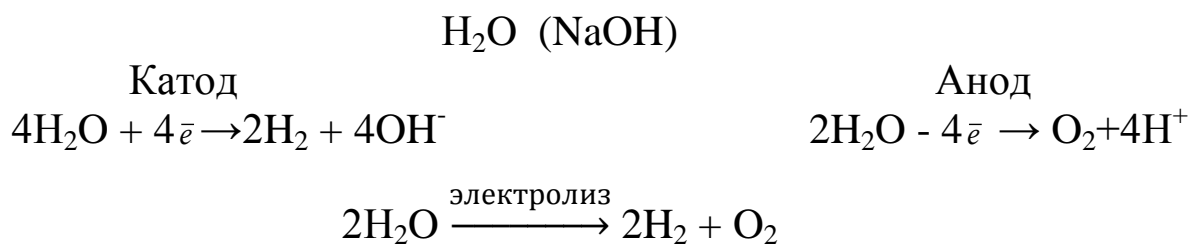


далее

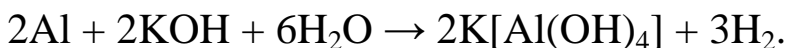
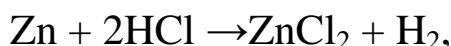


Выделение водорода из коксового газа и газов нефтепереработки основано на их сжижении при глубоком охлаждении и удалении из смеси газов, сжижаемых легче, чем водород.

При наличии дешевой электроэнергии водород получают электролизом воды, пропуская ток через растворы щелочей:



В лабораторных условиях водород легко получить взаимодействием металлов с кислотами-неокислителями или амфотерных металлов со щелочами. Например,



### *Физические свойства*

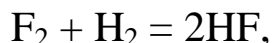
Газ, без цвета, запаха и вкуса.  $T_{\text{кип}} = -252,6 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $T_{\text{плавл}} = -259,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Плотность ( $\rho$ ) при нормальных условиях равна  $8,99 \cdot 10^{-5} \text{ кг/дм}^3$ , что в 14,32 раза меньше, чем у воздуха. Имеет наибольшую среди газов теплопроводность.

Плохо растворим в воде и органических растворителях. Растворим во всех расплавленных металлах и некоторых твердых (1 объем платины растворяет 900 объемов водорода).

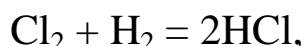
### *Химические свойства*

Так как энергия связи Н-Н велика, молекулярный водород химически малоактивен при обычных условиях и для осуществления его взаимодействия необходимо инициировать реакции.

С галогенами водород образует галогеноводороды:

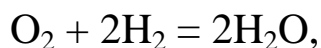


реакция протекает со взрывом при любой температуре.



реакция протекает только на свету.

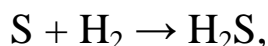
При поджигании или в присутствии платинового катализатора водород реагирует с кислородом:

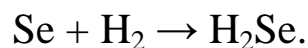


реакция протекает со взрывом при нагревании.

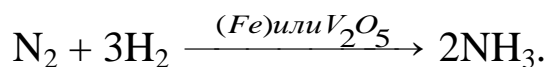
Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода называется гремучим газом.

При нагревании водород обратимо взаимодействует с серой и селеном:

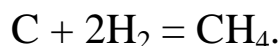




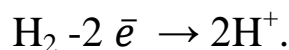
С азотом водород реагирует при нагревании, повышенном давлении и в присутствии катализатора, образуя аммиак:



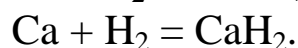
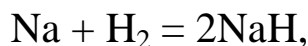
С углеродом  $\text{H}_2$  взаимодействует при сильном нагревании в присутствии катализатора:



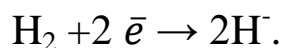
Во всех приведенных реакциях водород проявляет восстановительные свойства:



Водород, взаимодействуя со щелочными и щелочноземельными металлами, образует *гидриды*:

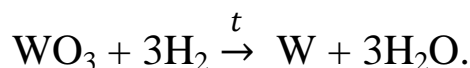
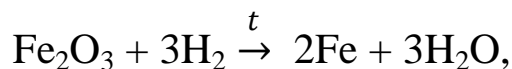
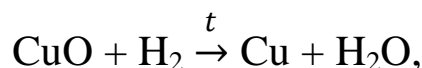
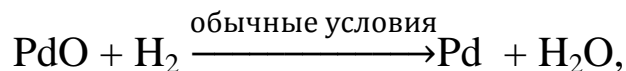
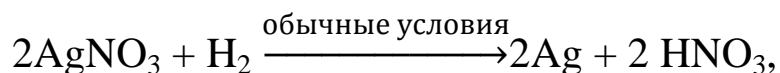


В реакциях с металлами водород проявляет окислительные свойства:



Взаимодействует  $\text{H}_2$  с оксидами и солями d-металлов.

Оксиды и соли восстанавливаются до металлов (по восстановительной активности водород уступает C, Al, Ca).



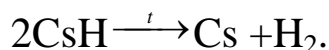
Атомарный водород более активный восстановитель, чем молекулярный. При обычных условиях он восстанавливает Ag, Bi, Cu, Hg, Pb из их оксидов и солей.



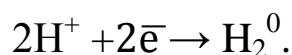
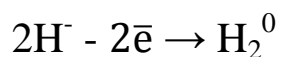
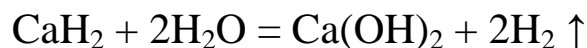
## Соединения водорода

Все бинарные водородные соединения можно разделить на 3 класса: солеобразные (ионные), металлоподобные, летучие (ковалентные).

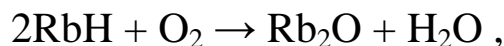
К солеобразным относятся гидриды щелочных и щелочноземельных металлов – это твердые вещества белого цвета. Так как водород в них имеет отрицательную степень окисления, неустойчивы, при нагревании разлагаются:



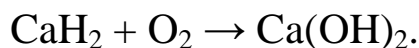
Легко гидролизуются в воде:



Окисляются кислородом воздуха:



(RbH воспламеняется в сухом воздухе)



К соединениям водорода со степенью окисления -1 относятся и комплексные гидриды, например:  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  – тетрагидроалюминат лития,  $\text{Li}[\text{BH}_4]$  – тетрагидроборат лития.

Комплексные гидриды более стабильны, плавятся без разложения. Они хорошо растворимы во многих органических растворителях. В воде разлагаются с выделением водорода.

К металлоподобным гидридам относятся гидриды d-металлов. ЭН, ЭН<sub>2</sub>, ЭН<sub>3</sub> – формула не зависит от природы металла. Это не индивидуальные вещества, а фазы внедрения, то есть в кристаллическую решетку металла «внедрен» водород, состав этих веществ постоянен (бертоллиды). Обладают физическими свойствами, характерными для металлов – металлическим блеском, твердостью, жаропрочностью, коррозионной устойчивостью. Они более хрупкие, чем металлы.

Ковалентные соединения водород образует с элементами IV A–VII A групп (неметаллами). В этих соединениях водород проявляет степень окисления +1. Термическая устойчивость их уменьшается в подгруппе ( $\text{PbH}_2$ ,  $\text{PoH}_2$ ,  $\text{AtH}_2$  – не получены,  $\text{BiH}_3$  – разлагается в момент выделения):

### Контрольные вопросы

1. Способы получения  $\text{H}_2$ . Как выделить водород из смеси газов?
2. Техника безопасности при работе с водородом.
3. Каким требованиям должны отвечать металлы, чтобы можно было их использовать для получения водорода их водных сред: нейтральной, кислой, щелочной?
4. Какие значения степени окисления, координационные числа, валентности, кратности связей может проявлять водород в соединениях? Привести примеры.
5. Почему водород может быть отнесен и к 1-й и к 7-й группам периодической таблицы?
6. В чем причина низких температур плавления и кипения  $\text{H}_2$  и очень малой его растворимости и в воде, и в органических растворителях?
7. Почему  $\text{H}_2$  наилучшим образом отвечает требованиям, предъявляемым к современному топливу? Как на практике приготовить гремучую смесь?
8. Как получить в качестве реагента атомарный водород?
9. Восстанавливается ли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конц молекулярным и атомарным водородом?
10. Приведите примеры уравнений реакций, где водород проявляет восстановительные и окислительные свойства.

### 5.2. Галогены

Галогены (по-гречески солероды) – F, Cl, Br, I и At – элементы VII A группы периодической системы элементов.

Фтор – разрушающий (fluorine – текучий), хлор – желто-зеленый (Chlorine), бром – зловонный, иод – фиолетовый (фиалка), астат – светящийся.

## Строение атомов

Электронная формула валентного уровня элементов –  $ns^2np^5$ . Атомы галогенов имеют 7 электронов во внешнем слое. Основываясь на этом, можно наметить некоторые черты их химической характеристики: так как до устойчивой конфигурации внешнего слоя не хватает лишь по одному электрону, наиболее типичным для галогенов должны быть соединения, в которых эти элементы играют роль одновалентных неметаллов. С другой стороны, их максимальную положительную валентность можно ожидать равной семи. Степени окисления равны  $-1, 0, +1, +3, +5, +7$ . Характеристики атомов представлены в табл. 1.

Таблица 1

### Атомные характеристики галогенов

Галоген	Электронная конфигурация	R, (нм)	$I_1$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Э.О.	$E_{\Gamma/\Gamma^-}^0$ , В	Степень окисления
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	0,039	1682	4,0	+2,87	-1
Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	0,073	1255	3,20	+1,36	-1,0,+1,+3, (+4),+5, +7
Br	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	0,085	1183	3,00	+1,06	-1,0,+1,+3, (+4)+5, +7
I	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$	0,104	1009	2,70	+0,54	-1,0,+1,+3, +5, +7
At	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$	–		2,20		-1, 0, +5

Энергия ионизации ( $I_1$ ) убывает сверху вниз из-за того, что увеличивается радиус, увеличивается экранирование внешних электронов. У иода потенциал ионизации близок к некоторым металлам. В целом все элементы – неметаллы, но неметаллический характер убывает сверху вниз. Астат – типичный металл.

Фтор – самый электроотрицательный элемент, вниз по группе электроотрицательность убывает.

Отличие атома фтора от остальных галогенов:

1. Малый радиус.
2. Наибольший потенциал ионизации.
3. Наибольшая электроотрицательность.
4. Ограниченные валентные возможности: только 1, степень окисления возможна только -1.

## Физические свойства

Молекулы галогенов двухатомны. Прочность двухатомных молекул падает по группе – уменьшается доля электронной плотности в пространстве между атомами. Исключение – фтор. Его молекула менее прочная, чем все остальные, поскольку происходит сильное отталкивание электронов, они находятся близко друг к другу. Физические свойства и энергетические характеристики молекул простых веществ галогенов представлены в табл. 2.

Таблица 2

### Физические свойства галогенов

Свойство	Галоген			
	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Агрегатное состояние (н. у.)	Газ	Газ	Жидкость	Твердое
Цвет	Светло-желтый	Желтый	Красный	Серо-фиолетовый
T <sub>кип.</sub> , °C	-187,7	-34,2	58,8	184,5
T <sub>пл.</sub> , °C	-221	-100,9	-7,2	113,5
Длина связи Гал-Гал, нм	0,142	0,199	0,228	0,267
E <sub>св.</sub> Гал-Гал, кДж/моль	159	243	193	151

Иод – твердое вещество, молекулярный кристалл. Молекулы иода удерживаются в решетке за счет сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому кристаллический иод при нагревании легко возгоняется, переходя в газообразное состояние.

Все галогены в какой-то мере растворяются в воде, причем фтор и хлор с нею взаимодействуют. Бром с водой не взаимодействует, его водный раствор называется «бромная вода». Иод в воде растворяется незначительно, но хорошо растворим в органических растворителях.

Все галогены обладают резким, раздражающим запахом, все токсичны, работа с ними требует строгого соблюдения правил безопасности.

### Нахождение в природе

В природе галогены встречаются в виде солей: CaF<sub>2</sub> – флюорит, 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CaF<sub>2</sub> – фторапатит, NaCl – каменная соль (галит) – само-

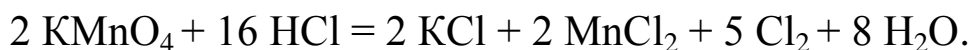
родная и в воде соляных озер, остальные NaГал и КГал – растворены в морской воде, содержатся в водорослях.

Кларк (%): F = 0,03; Cl = 0,045; Br =  $2 \cdot 10^{-4}$ , I =  $4 \cdot 10^{-5}$ .

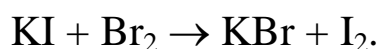
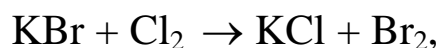
### *Получение*

Фтор ничем окислить химически нельзя – он самый сильный окислитель. Поэтому его получают электролизом CaF<sub>2</sub>. Хлор в промышленности также получают путем электролиза галита. Источником для получения брома и иода является морская вода и водоросли.

Для лабораторного получения хлора обычно пользуются действием MnO<sub>2</sub> или KMnO<sub>4</sub> на соляную кислоту:



Аналогично можно получать бром и иод. Но их можно получать, окисляя соли предыдущим галогеном:



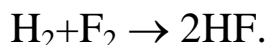
### *Химические свойства галогенов*

#### *Химические свойства простых веществ*

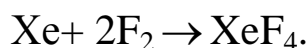
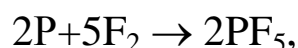
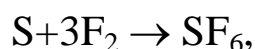
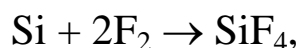
Все эти элементы – сильные окислители. Окислительная активность их уменьшается вниз по группе.

**Фтор** чрезвычайно химически активен, взаимодействует со всеми элементами, даже с инертными газами (кроме He, Ne и Ar).

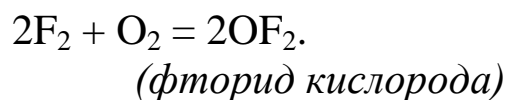
С водородом фтор взрывается при любой температуре:



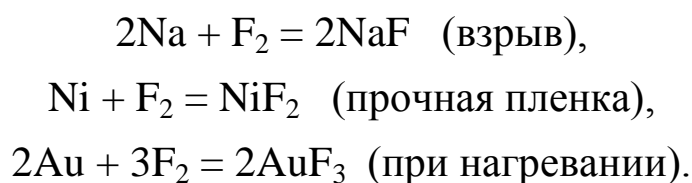
Кремний, фосфор и сера воспламеняются в газообразном F<sub>2</sub>.



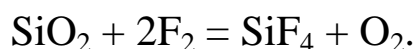
Аналогично ведет себя аморфный углерод (древесный уголь), тогда как графит реагирует лишь при температуре красного каления. С азотом и кислородом фтор взаимодействует при электрическом разряде:



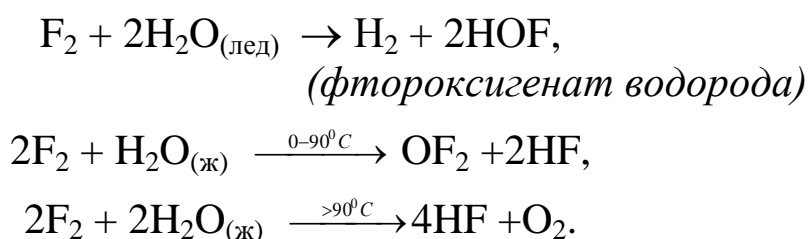
Взаимодействие с металлами часто ограничивается образованием плотной поверхностной пленки фтористого соединения, которая предохраняет металл от дальнейшего разъедания. Так ведут себя, например, Cr, Ni и Mg, которые поэтому оказываются практически устойчивыми по отношению к фтору (в отсутствие воды). Металлы окисляются до высшей степени окисления:



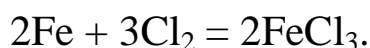
Взаимодействует с оксидом кремния:



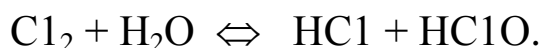
От водородных соединений других элементов фтор отнимает водород. Большинство оксидов разлагается им с вытеснением кислорода. Фтор разлагает воду при любой температуре:



**Хлор** менее химически активен, чем фтор, но и его окислительная активность чрезвычайно велика, он соединяется почти со всеми металлами (иногда лишь в присутствии следов воды или при нагревании) и со всеми неметаллами, кроме С, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. При полном отсутствии влаги хлор не действует на железо. Это и позволяет хранить его в стальных баллонах, однако следы влаги катализируют реакцию:



Хлор растворяется в воде и частично с нею взаимодействует с образованием хлороводородной и хлорноватистой кислот:

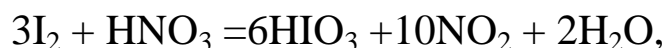


Восстановительные свойства хлор проявляет только при взаимодействии со фтором.

Взаимодействие хлора с фтором при нагревании смеси сухих газов происходит лишь выше 270 °С. В этих условиях с выделением тепла (50 кДж/моль) образуется бесцветный хлорфторид – ClF.

Химическая активность **брома и иода** меньше, чем у хлора, но все же велика. Со многими металлами и некоторыми неметаллами (например, фосфором) они способны взаимодействовать в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, тогда как иод отличается от него уже значительно. Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, так как начинает идти обратная реакция – разложение йодистого водорода. С водой бром и иод при обычных условиях не реагируют.

Иод в реакциях с сильными окислителями проявляет восстановительные свойства. Например, реакция с безводной азотной кислотой приводит к образованию *йодноватой* кислоты:



а взаимодействие с нитратом серебра в безводном эфире приводит к образованию нитрата иода:



### ***Свойства соединений галогенов***

*Галогеноводороды* – газы с резким запахом, бесцветные, хорошо растворимые в воде.

Строение молекул галогеноводородов по ММО  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi^{\text{несв}})^4$ . Характеристики химической связи Н-Гал представлены в табл. 3.

С ростом массы и размера молекул увеличиваются межмолекулярные взаимодействия и, следовательно, в ряду: HCl, HBr, HI повышаются температуры кипения и плавления. Исключение составляет фтороводород. Причина более высоких температур кипения фторово-

дорода – образование прочных водородных связей между его молекулами (рис. 1).

Молекула HF полярна. Между молекулами образуется прочная водородная связь. Энергия такой связи составляет 33,4 кДж/моль, то есть она прочнее, чем водородная связь между молекулами воды. Твердый фтороводород состоит из полимерных цепей, в жидком и газообразном состоянии (до 57 °С) существуют олигомеры от (HF)<sub>2</sub> до (HF)<sub>6</sub>.

Таблица 3

### Свойства молекул галогеноводородов и их физические свойства

Свойство связи	HF	HCl	HBr	HI
Длина связи, нм	0,092	0,128	0,141	0,161
E, кДж/моль	565	431	364	297
$\Delta H_{обр}$ , кДж/моль	-271	-92	-36	27
Полярность ( $\mu$ , Д)	1,86	1,11	0,79	0,38
T <sub>кип.</sub> , °С	+19,5	-85	-67	-35
T <sub>пл.</sub> , °С	-83	-114	-87	-51

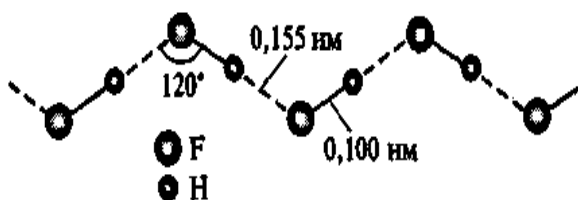
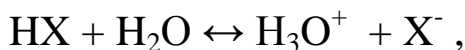


Рис. 1. Параметры водородной связи между молекулами HF

Благодаря высокой полярности связи все галогеноводороды хорошо растворяются в воде. При охлаждении ниже -20 °С из водных растворов выделяются кристаллогидраты (галогениды оксония): HF·H<sub>2</sub>O или [H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>F<sup>-</sup>, HCl·2H<sub>2</sub>O или [H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

В водных растворах устанавливается протолитическое равновесие:

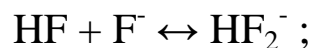


где X = F, Cl, Br, I.



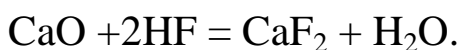
Растворы галогеноводородов – кислоты. Сила кислот в ряду HF-HCl-HBr-HI растет, так как увеличивается длина связи Н-Гал и, следовательно, облегчается диссоциация кислоты.

Соляная (хлороводородная), бромоводородная и иодоводородная кислоты являются сильными кислотами. Фтороводородная кислота (плавиковая) в разбавленных растворах – слабая, из-за прочности связи Н-Ф. Однако при повышении концентрации ее сила возрастает из-за образования гидрофторид иона (за счет водородной связи):

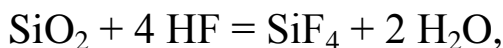


$$K_a = 3,86 ( 20^\circ\text{C}).$$

Химическая активность фтороводорода сильно зависит от присутствия воды: сухой HF не действует на металлы и оксиды, но в присутствии воды является катализатором процесса, например,

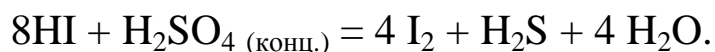
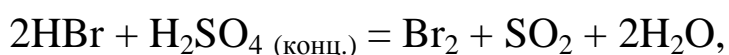


Особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является способность взаимодействовать с материалами, содержащими оксид кремния (IV):

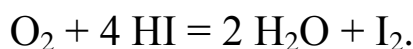


поэтому фтороводород нельзя получать и сохранять в стеклянных сосудах.

Все галогеноводороды – восстановители. С увеличением радиуса атома галогена и его энергии ионизации восстановительная активность растет. Так, HF и HCl с  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  не взаимодействует, но HBr и HI ею окисляются:



Молекулярный кислород постепенно окисляет йодоводородную кислоту уже при обычной температуре (причем под действием света реакция сильно ускоряется):

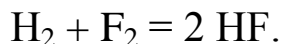


Газообразный йодистый водород способен даже гореть в кислороде (с образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{I}_2$ ).

Бромоводородная кислота взаимодействует с ним гораздо медленнее, а соляная вовсе не окисляется молекулярным кислородом.

Получить галогеноводороды можно одним из способов:

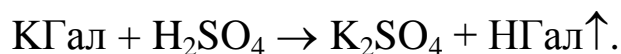
1) Непосредственное соединение галогена с водородом:



Реакция протекает обычно со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте.

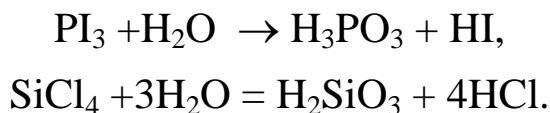
Хлор сгорает в водороде более спокойно. Бром и иод реагируют с водородом обратимо, равновесие смещено в сторону распада  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ . Таким образом, только  $\text{HCl}$  получают этим способом в промышленных масштабах.

2) Замещение металлов в солях:

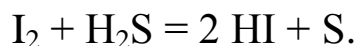


При этом кислота должна быть сильной (чтобы вытеснить сильную  $\text{HГал}$ ), нелетучей и концентрированной (иначе реакция будет обратимой, кислота  $\text{HГал}$  не будет улетучиваться) и не окислять галогены.

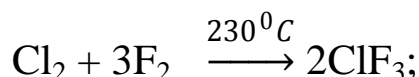
3) Гидролиз галогенидов неметаллов:

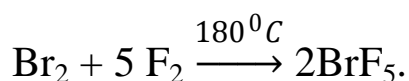
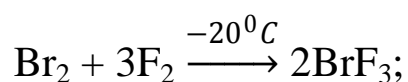
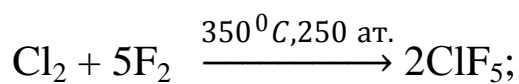


4) Получение растворов иодоводородной кислоты (вплоть до 50 %-й концентрации) удобно вести, пропуская  $\text{H}_2\text{S}$  в водную суспензию иода. Реакция идет по схеме:



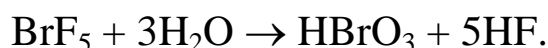
*Межгалогенные соединения* (интергалогениды). Галогены реагируют друг с другом, при этом менее электроотрицательный элемент приобретает положительную степень окисления, а более электроотрицательный – отрицательную. В зависимости от соотношения реагентов и условий синтеза можно получить разные межгалогенные соединения, например,



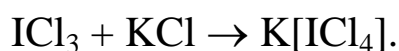


При температуре 25°C устойчивы: ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr, ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>.

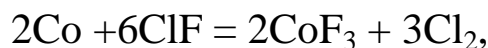
Межгалогенные соединения в воде подвергаются полному гидролизу:



С солями галогенов образуют комплексные соединения:



Интергалогениды являются сильными окислителями:



*Кислородсодержащие соединения галогенов.* Бинарное кислородное соединение фтора (OF<sub>2</sub>) называется фторид кислорода, так как более электроотрицательный фтор в этом соединении проявляет степень окисления +1, а кислород -2. Остальные галогены в кислородных соединениях формально проявляют положительную степень окисления. Связь Гал-О является непрочной из-за высокой электроотрицательности кислорода и галогенов, поэтому кислородные соединения галогенов неустойчивы.

*Соединения хлора, брома и иода со степенью окисления +1*

**Cl<sub>2</sub>O** – оксид хлора (I) светло-коричневый газ (t<sub>кип</sub>=+2,2°C). При обычных условиях разлагается с образованием хлора и оксида хлора (IV):



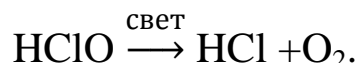
Непосредственно из Cl<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> его получить нельзя, получают по реакции:



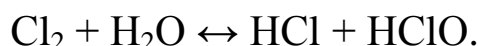
Оксид хлора (I) хорошо растворяется в воде, его водный раствор проявляет свойства слабой кислоты:



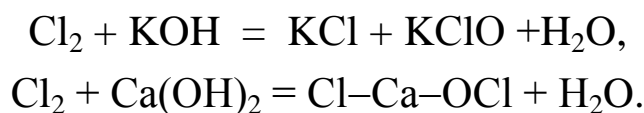
**HClO** – хлорноватистая кислота, слабая ( $K_{\text{дис}}=4 \cdot 10^{-8}$ ), неустойчивая, существует только в разбавленных растворах.



Получается хлорноватистая кислота при взаимодействии хлора с водой:



Соли хлорноватистой кислоты называются *гипохлориты*. Соли более устойчивы, чем сама кислота. Получаются они при пропускании хлора в раствор щелочи:



Двойная соль  $\text{CaClClO}$  – гипохлорит-хлорид кальция называется «хлорная известь» является сильным окислителем и используется широко как антисептик и отбеливатель.

Хлорноватистая кислота и ее соли являются очень сильными окислителями. Склонны к диспропорционированию:



Оксиды  $\text{Br}_2\text{O}$  (жидкость красного цвета),  $\text{I}_2\text{O}$  (серые кристаллы) неустойчивы, разлагаются, являются сильными окислителями. Растворяясь в воде, образуют кислоты –  $\text{HBrO}$  (бромноватистую) и  $\text{HIO}$  (иодноватистую).

Сила и устойчивость этих кислот изменяется по рядам:



Соединения хлора со степенью окисления +3

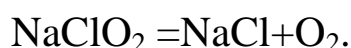
( $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ) неизвестен, однако кислота **HClO<sub>2</sub>** – хлористая кислота в водном растворе существует. Получается она при диспропорционировании хлорноватистой кислоты на холоде:



Хлористая кислота очень неустойчива, даже в водном растворе разлагается:



Соли хлористой кислоты называются *хлориты*. Соли более устойчивы, однако и они при нагревании диспропорционируют и разлагаются:



Соответствующие оксиды и кислоты брома и иода не получены.

*Соединения хлора со степенью окисления +4 и +5*

$\text{ClO}_2$  – оксид хлора (IV), газ желтого цвета ( $T_{\text{кип}} = 10^\circ\text{C}$ ), эндотермичен. Оксид хлора (IV) валентно-ненасыщенное соединение, то есть в молекуле имеется неспаренный электрон (рис. 2). Такие молекулы обычно очень неустойчивы и реакционноспособны.

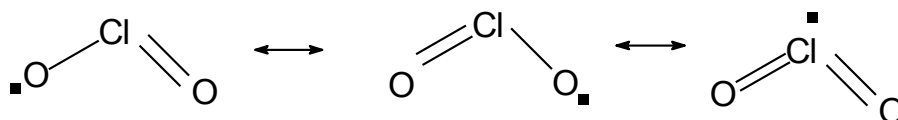
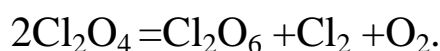
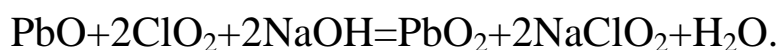


Рис. 2. Структура молекулы  $\text{ClO}_2$

Более стабилен димер  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , однако и он существует только при низких температурах, а при обычных условиях разлагается:



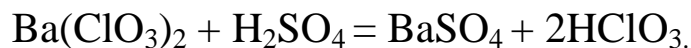
$\text{ClO}_2$  – очень сильный окислитель. Например, окисляет свинец до степени окисления +4:



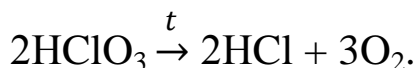
*Соединения хлора, брома и иода со степенью окисления +5*

$\text{Cl}_2\text{O}_5$  оксид хлора (V) неизвестен.  $\text{HClO}_3$  – *хлорноватая кислота*. Достаточно стабильна в растворах до 50 %-й концентрации, сильная (как  $\text{HNO}_3$ ).

Получают ее действием более сильной серной кислоты на соли:



При нагревании раствора хлорноватой кислоты она диспропорционирует и разлагается:



Соли хлорноватой кислоты называются *хлораты*.  $\text{KClO}_3$  хлорат калия или бертолетова соль. Получение хлоратов проводят, пропускавая хлор в горячий раствор щелочи:



$\text{Br}_2\text{O}_5$  – оксид брома (V) неизвестен.  $\text{HBrO}_3$  – *бромноватая* кислота, по свойствам близка к хлорноватой, однако сила ее меньше.

$\text{I}_2\text{O}_5$  – оксид иода (V), бесцветное кристаллическое вещество ( $T_{\text{пл}} = 400^\circ\text{C}$ ), стабилен. Растворяясь в воде образует *йодноватую* кислоту ( $\text{HIO}_3$ ):

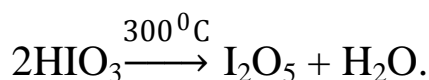


$\text{HIO}_3$  выделена в свободном состоянии, она представляет собой бесцветные кристаллы ( $T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$ ), очень хорошо растворима в воде.

Получают йодноватую кислоту, окисляя иод дымящей азотной кислотой, хлорноватой кислотой или пероксидом водорода:



При нагревании она отдает воду (дегидратация):



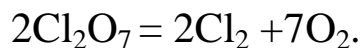
Устойчивость и сила оксокислот галогенов (V) изменяется по ряду:



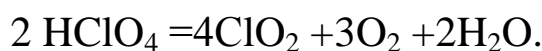
Соединения хлора, брома и иода со степенью окисления +6 и +7

$\text{Cl}_2\text{O}_6$  – оксид хлора (VI), темно-красная жидкость ( $T_{\text{пл}}=4^\circ\text{C}$ ), взрывается.

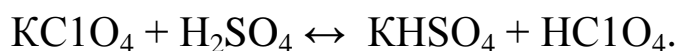
$\text{Cl}_2\text{O}_7$  – оксид хлора (VII), маслянистая бесцветная жидкость ( $T_{\text{кип}}=82^\circ\text{C}$ ), легко взрывается:



$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота, бесцветная жидкость, в любых соотношениях смешивается с водой. Очень сильная кислота. При хранении концентрированных растворов краснеет (из-за накопления  $\text{ClO}_2$ ) и взрывается:

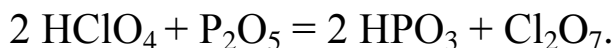


Хлорная кислота может быть получена действием на перхлорат калия концентрированной серной кислоты:



Хлорная кислота широко используется в лабораторной практике, хотя работа с ней требует соблюдения техники безопасности.

При слабом нагревании под уменьшенным давлением смеси безводной  $\text{HClO}_4$  с фосфорным ангидридом ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) отгоняется бесцветная маслянистая жидкость, которая представляет собой оксид хлора (VII), образующийся по реакции:

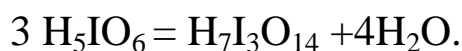


Соли хлорной кислоты называются *перхлораты*. Перхлораты тяжелых металлов взрываются, перхлораты щелочных металлов устойчивы.

*Бромная кислота*  $\text{HBrO}_4$  известна лишь в растворах.

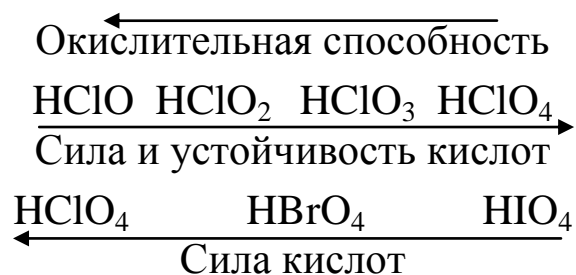
*Иодная кислота* существует в виде трех форм:  $\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоиодная кислота,  $\text{H}_3\text{IO}_5$  – мезоиодная и  $\text{HIO}_4$  – метоиодная.

$\text{H}_5\text{IO}_6$  – бесцветное кристаллическое вещество, плавится с разложением при  $128^\circ\text{C}$ . Полимеризуется в растворах:



Сравнительная характеристика кислородсодержащих соединений представлена в схеме:





### Контрольные вопросы

1. В чем особенность электронной конфигурации каждого галогена? Как это сказывается на характеристиках и свойствах их атомов? Молекул? Простых веществ?
2. Какой галоген имеет наибольшее сродство к электрону? Является ли его простое вещество самым сильным окислителем? Почему?
3. Почему фтор в отличие от других галогенов не проявляет переменной степени окисления?
4. В каких реакциях галогены проявляют окислительные свойства? Восстановительные свойства?
5. Через раствор смеси KI и KCl пропустили избыток Br<sub>2</sub>. Какие вещества будут в остатке после испарения воды?
6. Почему некоторые реакции (например, алюминия) протекают с Br<sub>2</sub> энергичнее, чем с Cl<sub>2</sub>?
7. Как повысить растворимость I<sub>2</sub> в воде? Почему в разных растворителях различна окраска иода?
8. Галогеноводороды, их свойства и способы получения.
9. Как изменяется сила и восстановительные свойства галогеноводородных кислот?
10. Почему HF называют плавиковой кислотой? Почему ее формулу часто записывают как H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>?
11. Кислородсодержащие кислоты хлора. Их сила, устойчивость и окислительные свойства.
12. Почему CaOCl<sub>2</sub> называют белильной известью? Как объяснить ее запах?
13. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений галогенов в степени окисления +5 и +7 в подгруппе?
14. Почему из всех галогенов лишь иод образует многоосновные кислоты?
15. Какова среда в водных растворах NaClO<sub>2</sub>, KBrO<sub>3</sub>, Na<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>?
16. Как получить из NaCl – Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; из KBr – KBrO<sub>4</sub>; из KI – HIO<sub>3</sub>; из KClO<sub>3</sub> – KClO?



### 5.3. Элементы VI A группы

В VI A группе находятся: O – кислород (Oxygenium), S – сера, Se – селен, Te – теллур, Po – полоний. Общее название этих элементов – халькогены (руды рождающие).

#### *Строение атомов*

Атомы элементов VI A группы имеют следующее электронное строение (табл. 4).

Структура внешнего слоя атомов кислорода, серы, селена и его аналогов придает им преимущественно неметаллический характер с максимальной отрицательной валентностью, равной двум. Эти элементы должны быть менее активными неметаллами, чем галогены (так как последним не хватает до устойчивой конфигурации лишь по одному электрону). Максимальную положительную валентность серы, селена и его аналогов можно ожидать равной шести, причем электроны должны отдаваться ими легче, чем стоящими в том же горизонтальном ряду галогенами.

Таблица 4

#### **Атомные характеристики халькогенов**

Элемент	Электронная конфигурация	R, нм	$I_1, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Э.О	Степени окисления
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	0,074	1313,9	3,44	-2, -1, +2 (со F)
S	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	0,104	999,6	2,58	-2,+2, +4,+6
Se	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$	0,140	940,9	2,55	-2,+2, +4,+6
Te	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$	0,160	869,3	2,10	-2,+2, +4,+6
Po	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	0,164	812,0	2,00	+2,+4

Валентные возможности кислорода ограничены отсутствием d- орбиталей, кислород может быть двухвалентным.

Кислород наиболее электроотрицательный элемент после фтора; для остальных элементов группы электроотрицательность уменьшается.

#### *Физические свойства простых веществ*

Физические свойства простых веществ элементов VI A группы представлены в табл. 5.

## Физические свойства халькогенов

Элемент	При обычных условиях		Т <sub>пл</sub> , °С	Т <sub>кип</sub> , °С	Плотность (твердого), г/см <sup>3</sup>
	Агрегатное состояние	Цвет			
O <sub>2</sub>	Газ	Бесцв.	-219	-183	1,3
S	Тверд.	Желтый	113 (ромб) 119 (моноклин)	445 (ромб)	2,1
Se	Тверд.	Серый	221	685	4,8
Te	Тверд.	Серебристо-белый	452	990	6,2
Po	Тверд.	Серебристо-белый	254	962	9,3

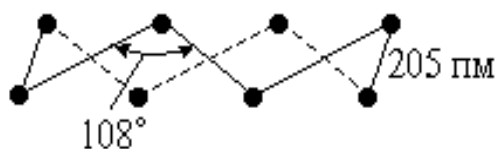
Свободный кислород состоит из двухатомных молекул O<sub>2</sub>. Существует также аллотропная модификация кислорода – озон O<sub>3</sub>.

В жидком и твердом состоянии кислород имеет бледно-синюю окраску. В 100 объемах воды растворяется при 0 °С около пяти объемов кислорода, при 20 °С – около трех. Кислород не электропроводен; парамагнитен.

Газообразный озон бесцветен, в жидком состоянии голубоватого цвета, в твердом – почти черный. Температура плавления озона – 192 °С, температура кипения – 112 °С. Во всех агрегатных состояниях озон способен взрываться от удара. Растворимость его в воде гораздо больше, чем у кислорода.

При нормальном давлении озона 100 объемов воды растворяют при обычных температурах около 45 объемов этого газа.

Элементарная сера существует при обычных условиях в виде восьми атомных кольцевых молекул S<sub>8</sub>.



Кристаллы, образованные молекулами S<sub>8</sub> имеют две формы. Ниже 95,4 °С устойчива ромбическая желтая сера (α-S). Выше 95,4 °С устойчивы бледно-желтые кристаллы моноклинной серы (β-S) (рис. 3). Если моноклинную или ромбическую серу расплавить, а затем быст-

ро охладить (вылить в холодную воду), то образуется *пластическая* сера, состоящая из цепочек  $S_{\infty}$ .

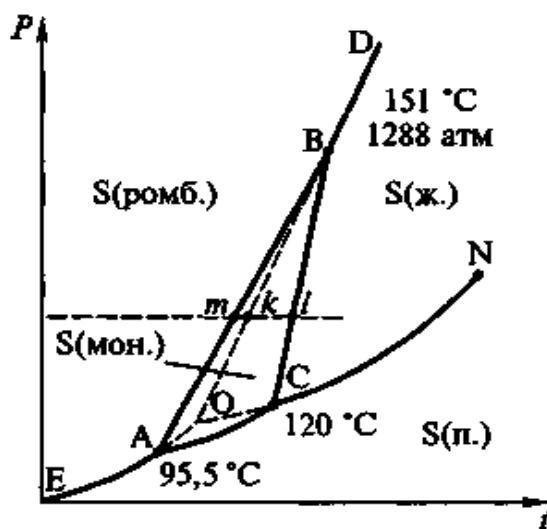


Рис. 3. Диаграмма состояния серы

В особых условиях удавалось получать для серы малоустойчивые разновидности иных типов. Например, при замораживании сильно нагретых паров серы получается ее устойчивая лишь ниже  $80^{\circ}\text{C}$  *пурпурная* модификация, образованная молекулами  $S_2$ . Лучше других изучена *оранжевая* форма, извлекаемая толуолом из подкисленного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ее оранжево-желтые кристаллы образованы кольцеобразными молекулами  $S_6$ . Резким охлаждением насыщенного раствора серы в бензоле может быть получена состоящая из молекул  $S_8$  метастабильная *перламутровая* модификация ( $\gamma$ -S). Сложным путем была получена форма, слагающаяся из циклических молекул  $S_{12}$ . Известны формы, образованные молекулами  $S_7$  и  $S_{10}$ .

Сера очень плохо проводит тепло и электричество. В воде сера нерастворима. Лучшим ее растворителем является сероуглерод ( $\text{CS}_2$ ).

Теплота плавления серы составляет  $1,3\text{ кДж/моль}$ . Плавление сопровождается заметным увеличением объема (примерно на  $15\%$ ). Расплавленная сера представляет собой желтую легкоподвижную жидкость, которая выше  $160^{\circ}\text{C}$  превращается в очень вязкую темно-коричневую массу, около  $190^{\circ}\text{C}$  вязкость серы примерно в  $9000$  раз больше, чем при  $160^{\circ}\text{C}$ . Затем она начинает уменьшаться, и выше  $300^{\circ}\text{C}$  расплавленная сера, оставаясь темно-коричневой, вновь становится легко подвижной. Изменение физических свойств при нагревании связано с изменением внутреннего строения серы.

Селен и теллур устойчивы на воздухе и нерастворимы в воде. Все соединения селена сильно ядовиты. Основные аллотропические модификации селена можно свести к трем формам, обладающим различной внутренней структурой. Самой устойчивой из них является *серый селен*, образованный бесконечными спиральными цепями его атомов уложенными в кристалле параллельно друг другу. Две другие формы по отношению к этой метастабильны. Из них *красный селен* в двух своих кристаллических разновидностях ( $\alpha$ -Se и  $\beta$ -Se) образован кольцевыми молекулами Se<sub>8</sub>. Третья форма – *аморфный селен* (порошкообразный или стекловидный) – образована зигзагообразными цепями, перепутанными друг с другом. При обычных температурах метастабильные формы селена в стабильную (серую) практически не переходят. Серый селен является полупроводником.

Обе основные формы *теллура* – порошкообразная темно-коричневая («аморфная») и *металлоподобная* серебристо-белая – слагаются из бесконечных спиральных цепей его атомов. Переход коричневой формы в металлоподобную осуществляется с заметной скоростью только при нагревании.

Полоний имеет выраженный вид металла. По физическим свойствам он более похож на Tl, Bi и Pb, чем на Te (напротив, по химическим – чрезвычайно похож на теллур). Для полония известны две аллотропические формы, переходящие друг в друга при разных температурах ( $\alpha \rightarrow \beta$  при 54 °С и  $\beta \rightarrow \alpha$  при 18 °С) и сосуществующие в этом температурном интервале.

### ***Нахождение в природе***

Кислород является самым распространенным элементом земной коры. Кларк 52,3 % (мол). В атмосфере его находится около 23 %, в составе воды – около 89 %, в человеческом организме – около 65 %, в песке содержится 53 % кислорода, в глине – 56 %. Известно более 1400 минералов, в состав которых входит кислород.

По содержанию в земной коре (0,03 %) сера относится к весьма распространенным элементам. Формы нахождения серы в природе многообразны. Сравнительно редко встречаются ее самородные месторождения, основная же масса серы связана с металлами в составе различных минералов: сульфидов и сульфатов. Соединения серы обычно присутствуют в вулканических газах и воде некоторых мине-

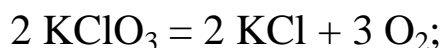
ральных источников. Сера входит также в состав белковых веществ и поэтому содержится в организмах животных и растений.

Содержание селена в земной коре составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  %, теллура –  $1 \cdot 10^{-7}$  %. Для обоих элементов наиболее характерно совместное нахождение с такими металлами, как Cu, Pb, Hg, Ag и Au. Самостоятельно минералы Se и Te встречаются крайне редко, обычно же лишь в виде примесей к аналогичным минералам серы. Кларк Po равен  $2 \cdot 10^{-14}$  %.

### *Получение*

Основным источником промышленного получения кислорода является жидкий воздух. Выделяемый из него кислород содержит обычно лишь незначительные количества примесей азота и тяжелых инертных газов. Для получения особо чистого кислорода пользуются иногда разложением воды электрическим током.

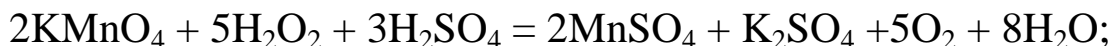
Лабораторное получение кислорода основано на разложении богатых им, но непрочных веществ. Обычно применяется разложение хлората калия («бертолетовой соли») при нагревании:



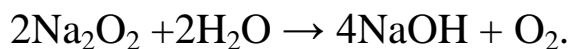
прокаливание  $\text{KMnO}_4$ :



взаимодействие  $\text{KMnO}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде:



действие воды в присутствии солей кобальта (катализатор) на пероксид натрия:



Свободная сера может быть получена либо из ее самородных месторождений, либо из соединений. Почти вся мировая выработка осуществляется по первому варианту, причем технологический процесс сводится к отделению серы от смешанных с нею пород (песка, глины и т. п.), что может быть проще всего достигнуто выплавлением серы.

Основным источником Se и Te служат шламы электролитической очистки меди, в которых оба элемента находятся в виде теллуридов или селенидов меди, серебра, золота, платиновых металлов.

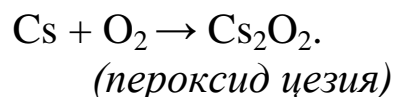
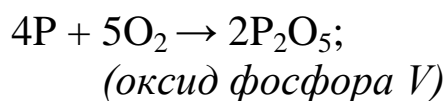
Источником Po ранее служили радионесные руды. В настоящее время его получают искусственно. Полоний может быть выделен из растворов его соединений с помощью электролиза (в ряду стандартных электродных потенциалов он располагается между медью и серебром).

### *Химические свойства халькогенов*

#### *Свойства кислорода и его соединений*

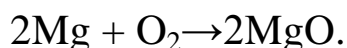
**Кислород** является одним из самых активных химических элементов, по активности уступает только фтору. С большинством простых веществ взаимодействует непосредственно (кроме галогенов, инертных газов, платины и золота). Восстановитель только со фтором, образует фторид кислорода  $\text{OF}_2$ , где степень окисления его +2. Во всех остальных соединениях атом кислорода имеет отрицательную степень окисления.

При обычных условиях кислород взаимодействует с белым фосфором, барием, рубидием и цезием, воспламеняясь:

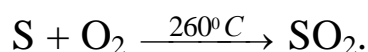


Калий, натрий и литий реагируют с кислородом медленнее, реакция ускоряется в присутствии паров воды. При сжигании щелочных металлов в атмосфере кислорода образуются пероксиды  $\text{M}_2\text{O}_2$  и супероксиды  $\text{MO}_2$ , только Li образует оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Окисление магния начинается при температуре около  $500^\circ\text{C}$  и сопровождается выделением света:



При нагревании идет окисление серы, селена, теллура:

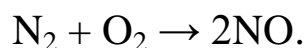


Окисление Zn, Cd и Hg и элементов III группы происходит только при более высоких температурах. На поверхностях Zn и Cd образуются прочные пленки их оксидов, предохраняющие металлы от дальнейшего окисления. Компактные металлы Ti, Zr, Hf устойчивы к

действию кислорода. Заметное окисление W и Mo наблюдается выше 400 °С, хром окисляется при значительно более высокой температуре.

С углеродом кислород реагирует с образованием CO<sub>2</sub> и выделением тепла (394 кДж/моль); с аморфным углеродом реакция протекает при небольшом нагревании, с алмазом и графитом при температуре выше 700 °С.

С азотом кислород реагирует только при температуре более 3000 °С с образованием оксида азота (II):



Кислород энергично окисляет органические соединения. Если окисление протекает с большим выделением тепла, то его называют горением. Медленно протекающие процессы окисления в зависимости от характера окисляющегося вещества называют ржавлением (для металлов), тлением (для органических остатков) или чаще всего просто окислением. Окислительные процессы протекают гораздо энергичнее в чистом кислороде, чем на воздухе.

**Оксиды** могут быть характеристическими, катионизбыточными или анионизбыточными.

Характеристические оксиды – это соединения элементов с кислородом, подчиняющиеся правилу формальной валентности, то есть степень окисления кислорода в них -2.

Характеристические оксиды делят на солеобразующие и несолеобразующие (CO, NO, N<sub>2</sub>O).

Солеобразующие оксиды могут быть основными, кислотными и амфотерными (табл. 6.). Характер оксида определяется полярностью химической связи Э-О, то есть электроотрицательностью элемента и его степенью окисления.

Таблица 6

### Классификация характеристических оксидов

Степень окисления элемента	Электроотрицательность элемента	Характер оксида	Пример
+1	Менее 1,8	Основный	Li <sub>2</sub> O
+2, +3	Менее 1,4	Основный	CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+2, +3, +4	1,4–1,8	Амфотерный	ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+4 до +8	Более 1,8	Кислотный	CrO <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

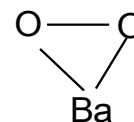
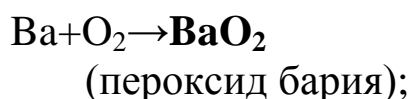
По отношению к воде *характеристические оксиды* делят на 4 группы:

- 1) Растворяются без химического взаимодействия ( $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ).
- 2) Не взаимодействуют и не растворяются ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).
- 3) Взаимодействуют и образуют растворимые в воде основания или кислоты ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ).
- 4) Взаимодействуют и образуют нерастворимые гидроксиды ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ).

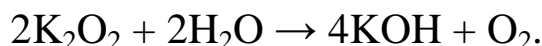
*Катионизбыточными* называют оксиды d-элементов, не имеющие постоянного состава. Эти соединения являются металлдами.

*Анионизбыточными* являются соединения, в которых осуществляется связь O-O, к ним относят пероксиды, супероксиды, озониды.

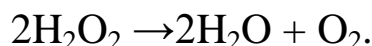
*Пероксиды* имеют в своем составе группировку O-O или  $\text{O}_2^{2-}$ .



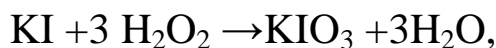
Пероксиды металлов в водных растворах гидролизуются:



Пероксид водорода разлагается (диспропорционирует) на свету, при нагревании или в присутствии катализатора ( $\text{MnO}_2$ ):



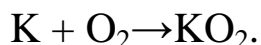
Пероксиды проявляют как окислительные свойства:



так и восстановительные (с сильными окислителями):

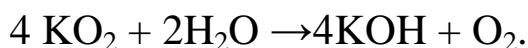


*Надпероксиды* (супероксиды) содержат ион  $\text{O}_2^-$ , получают при окислении щелочных металлов:

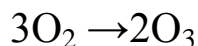




Надпероксиды неустойчивы, очень сильные окислители, в воде диспропорционируют:

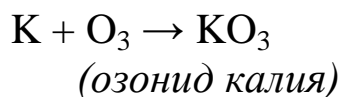


Действием тихого разряда на кислород можно получить *озон*.



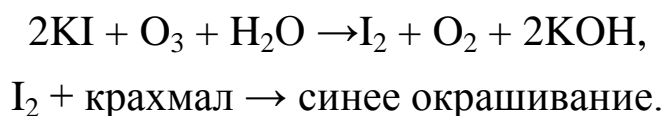
В природе озон образуется в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетовых лучей.

Озон является сильным окислителем. Под его действием почти все металлы (кроме Au, Pt и Ir) превращаются в оксиды, сульфиды окисляются в сульфаты, аммиак – в азотистую и азотную кислоты. Резина очень быстро разрушается озоном, а многие другие органические вещества (например, спирт) при соприкосновении с ним воспламеняются. С щелочными металлами озон образует озониды:



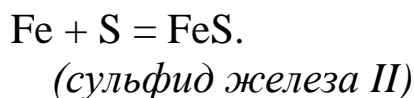
Озониды, как и озон, сильнейшие окислители.

Определить озон можно по реакции:

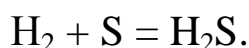


### ***Химические свойства серы и ее соединений***

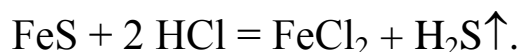
На холоде *сера* сравнительно инертна (энергична соединяясь только со фтором), но при нагревании становится весьма химически активной – реагирует с хлором и бромом (но не с иодом), кислородом, водородом и металлами:



С водородом сера взаимодействует при нагревании:



Практически сероводород получают обычно действием разбавленных кислот на сульфид железа:

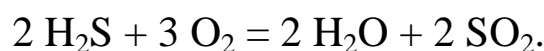


Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$  представляет собой бесцветный и ядовитый газ, с характерным запахом тухлых яиц.

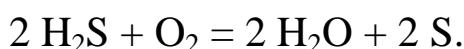
Один объем  $\text{H}_2\text{O}$  растворяет около 3 объемов  $\text{H}_2\text{S}$ .

Подожженный на воздухе сероводород сгорает по одному из следующих уравнений:

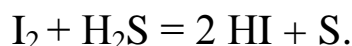
1. При избытке кислорода:



2. При недостатке кислорода:



Легко окисляется сероводород и в растворе. При стоянии на воздухе сероводородная вода постепенно мутнеет вследствие выделения серы. Бром и иод восстанавливаются сероводородом в водном растворе до  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ :



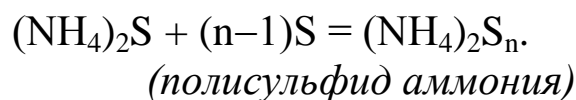
В водном растворе  $\text{H}_2\text{S}$  ведет себя как слабая кислота, характеризуется константами диссоциации  $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$  и  $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ .

Средние соли (с анионом  $\text{S}^{2-}$ ) называются *сульфидами*, кислые (с анионом  $\text{HS}^-$ ) – *гидросульфидами*. Несмотря на бесцветность самих ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{HS}^-$ , многие соли сероводорода окрашены в характерные цвета.

подавляющее большинство сульфидов практически нерастворимо в воде, а большая часть гидросульфидов хорошо растворимы.

По отношению к нагреванию в отсутствие воздуха большинство сульфидов весьма устойчивы. Прокаливание их на воздухе сопровождается переходом сульфида в оксид или сульфат.

При внесении в концентрированный раствор сульфида аммония или сульфида щелочного металла мелко растертой серы она растворяется с образованием соответствующего *полисульфида*:



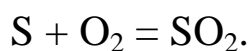
Обычно образуется смесь полисульфидов с различным содержанием серы. По мере увеличения  $n$  цвет соединения меняется от желтого через оранжевый к красному.

Если концентрированный раствор полисульфида небольшими порциями вылить в избыток раствора HCl, на дне сосуда собирается тяжелое желтое масло, представляющее собой смесь многосернистых водородов – *сульфанов* общей формулы H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>. Они более или менее устойчивы лишь в сильноокислой среде, а при других условиях разлагаются с выделением серы.

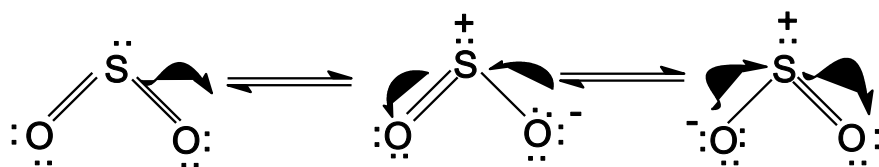
Молекулы многосернистых водородов образованы зигзагообразными цепями из атомов серы с атомами водорода на концах. *Дисульфан* H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> по строению подобен пероксиду водорода.

Из природных многосернистых соединений наиболее известен минерал пирит (FeS<sub>2</sub>), представляющий собой железную соль двусернистого водорода. Подобную же структуру имеет и MnS<sub>2</sub>.

Заметное взаимодействие серы с кислородом наступает лишь при повышенных температурах. Будучи подожжена на воздухе, она сгорает синим пламенем с образованием диоксида по реакции:



*Диоксид серы* SO<sub>2</sub> (сернистый ангидрид) – бесцветный тяжелый токсичный газ с удушливым запахом. При температуре -10 °C он сжижается. Жидкий сернистый газ – это бесцветная подвижная жидкость, хорошо растворяющая серу, иод, жир. Молекула O=S=O имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине.



Растворимость SO<sub>2</sub> составляет при обычных условиях около 40 объемов на 1 объем воды.

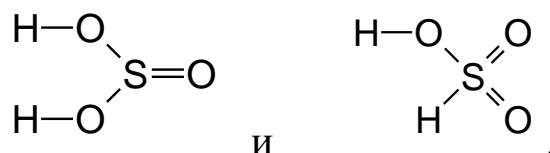
Сернистый газ химически весьма активен. Характерные для него реакции можно разбить на три группы:

- а) протекающие без изменения валентности;
- б) восстановление серы (IV);
- в) окисление серы (IV).

Процессом первого типа является, прежде всего, взаимодействие SO<sub>2</sub> с водой, ведущее к образованию *сернистой кислоты* H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Последняя, будучи кислотой средней силы, вместе с тем неустойчива, поэтому в ее водном растворе имеют место равновесия:



Постоянное наличие очень большой доли химически не связанного водой диоксида серы обуславливает резкий запах растворов сернистой кислоты. В свободном состоянии она не выделена. Сернистая кислота в растворах существует в виде двух структур:



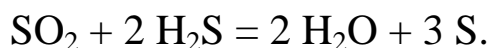
Будучи двухосновной, сернистая кислота дает два ряда солей: средние (*сульфиты*) и кислые (*гидросульфиты*). Подобно самим ионам  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{HSO}_3^-$ , те и другие, как правило, бесцветны.

Из процессов, не сопровождающихся изменением степени окисления серы, практическое значение имеют реакции присоединения  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее солей к некоторым органическим веществам. В частности, это относится ко многим красителям, причем образующиеся продукты присоединения большей частью либо бесцветны, либо слабо окрашены. На этом основано применение  $\text{SO}_2$  (обычно в растворе) для беления шерсти, шелка, соломы, то есть таких материалов, которые не выдерживают отбеливания при помощи сильных окислителей.

Степень окисления серы не изменяется также при переходе от  $\text{SO}_2$  к галогенидным тионилам ( $\text{SOGal}_2$ ).

*Хлористый тионил*  $\text{SOCl}_2$  представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом ( $T_{\text{пл.}} = -100$ ,  $T_{\text{кип.}} = 76$  °C). Нагревание выше температуры кипения ведет к его распаду на  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ .

Химические процессы, сопровождающиеся понижением валентности серы, то есть восстановлением, для диоксида серы мало характерны. Одной из таких реакций является взаимодействие оксида серы (IV) с сероводородом:

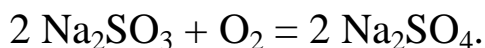


Реакция эта самопроизвольно протекает уже при обычных условиях, однако, с заметной скоростью лишь в присутствии следов иода. В присутствии больших количеств воды взаимодействие  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  идет с образованием смеси продуктов, кроме свободной серы, образуются *сульфандисульфоновые кислоты (политионовые)* общей фор-

мулой  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ . Атомы серы в них непосредственно связаны друг с другом, образуют цепочку. Например тетраатионовой кислоте отвечает структурная формула  $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_2-\text{OH}$ .

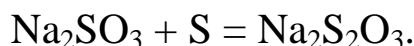
Наиболее характерны для производных четырехвалентной серы реакции связанные с повышением ее валентности,  $\text{SO}_2$ , сернистая кислота и ее соли являются сильными восстановителями.

Растворы сульфитов при стоянии на воздухе постепенно окисляются кислородом:



Несравненно быстрее протекает окисление сернистой кислоты и сульфитов при действии таких окислителей, как  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Br}_2$ . В результате окисления образуется серная кислота или ее соль.

Наряду с кислородом сульфиты способны присоединять также серу, переходя при этом в соли *тиосерной кислоты* – *тиосульфаты*. Например,



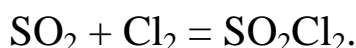
Тиосерной кислоте  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  отвечает структурная формула:



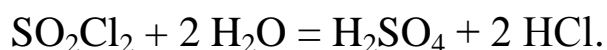
По силе *тиосерная кислота* близка к серной, но в свободном состоянии она неустойчива и при выделении распадается на сернистую кислоту и серу.

Для самого сернистого газа процессы, ведущие к повышению валентности серы, протекают значительно труднее, чем для сернистой кислоты и ее солей. Наиболее важными из подобных реакций являются взаимодействия  $\text{SO}_2$  с хлором и кислородом.

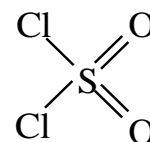
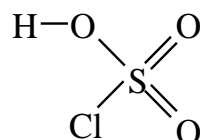
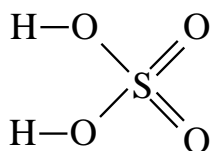
С хлором диоксид серы непосредственно соединяется (на прямом солнечном свете) по реакции:



Образующийся *хлористый сульфурил* представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Холодная вода действует на него медленно, но горячей он быстро разлагается с образованием серной и соляной кислот:



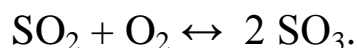
Если хлористый сульфурил можно рассматривать как серную кислоту, в которой на хлор заменены оба гидроксила, то продуктом подобного же замещения только одного из них является *хлорсульфоновая кислота*:



*серная кислота*    *хлорсульфоновая кислота*    *хлористый сульфурил*

Она может быть получена прямым соединением  $\text{SO}_3$  с  $\text{HCl}$  и, подобно хлористому сульфурилу, представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Водой хлорсульфоновая кислота  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  бурно разлагается на  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

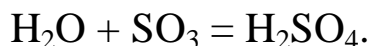
Труднее, чем с хлором, идет соединение  $\text{SO}_2$  с кислородом:



Процесс с заметной скоростью протекает только при достаточно высокой температуре и в присутствии катализатора.

При быстром сгущении паров *оксида серы (VI)* образуется бесцветная, похожая на лед масса, которая затем медленно (быстрее под действием следов воды) переходит в белые шелковистые кристаллы. Обе модификации очень гигроскопичны и дымят на воздухе. Заметное разложение триоксида серы при нагревании наступает при температуре выше  $400^\circ\text{C}$ .

Оксид серы (VI) характеризуется сильными окислительными свойствами (восстанавливаясь обычно до  $\text{SO}_2$ ). С другой стороны он является кислотным ангидридом, причем образование  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из  $\text{SO}_3$  и воды сопровождается большим выделением тепла:



Чистая безводная *серная кислота* (моногидрат) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу при  $+10^\circ\text{C}$ . Реактивная серная кислота имеет обычно плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$  и содержит около 95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затвердевает она лишь ниже  $-20^\circ\text{C}$ .

При добавлении даже малых количеств воды преобладающей становится диссоциация по схеме:



Концентрированные растворы серной кислоты являются довольно сильными окислителями, особенно при нагревании. Например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) окисляет HI и частично HBr (но не HCl) до свободных галогенов. Окисляются ею и многие металлы – Cu, Hg и др. Золото и платина по отношению к  $\text{H}_2\text{SO}_4$  устойчивы. Так, взаимодействие с медью идет по уравнению:

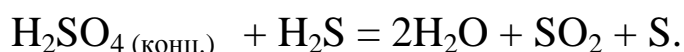


Серная кислота с концентрацией более 75 % не действует на железо. Это позволяет хранить и перевозить ее в стальных цистернах.

Разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окислителем не является, железо и другие металлы, находящиеся в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, реагируют с ней с выделением водорода.

Действуя в качестве окислителя, серная кислота обычно восстанавливается до  $\text{SO}_2$ . Однако наиболее сильными восстановителями она может быть восстановлена до S и даже до  $\text{H}_2\text{S}$ .

С сероводородом концентрированная серная кислота реагирует по уравнению:



Концентрированная серная кислота энергично поглощает влагу и поэтому часто применяется для осушки газов. От многих органических веществ, содержащих в своем составе водород и кислород, она отнимает связанную воду, с этим связано ее разрушающее действие на растительные и животные ткани.

Как сильная двухосновная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дает два ряда солей: средние (*сульфаты*) и кислые (*гидросульфаты*).

Некоторые, содержащие кристаллизационную воду сульфаты, иногда называют купоросами, например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медным купоросом,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – железным купоросом.

Кроме серной кислоты, сера образует еще более 20 кислот (табл. 7).

Причиной многообразия кислот серы является:

- возможность сохранения цепей –S-S-;
- возможность замещения атомов кислорода атомами серы и др.;

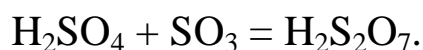
- полимеризация анионов;
- образование пероксосоединений.

Таблица 7

### Некоторые кислоты серы

Название	Эмпирическая формула	Структурная формула
Дисерная (пироксерная)	$H_2S_2O_7$	
Полисерные	$H_2SO_4 \cdot nSO_3$	
Дитионовая	$H_2S_2O_6$	
Полилитионовые	$H_2S_nO_6$	
Пероксомоносерная, кислота Каро	$H_2SO_5$	
Пероксодисерная (надсерная)	$H_2S_2O_8$	
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	
Фторсульфоная	$HSO_3F$	
Хлорсульфоная	$HSO_3Cl$	

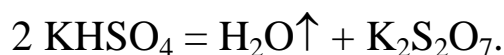
Дисерная кислота (пироксерная) – бесцветные кристаллы ( $T_{пл.}=35^{\circ}C$ ), дымит на воздухе, образуется при насыщении концентрированного раствора серной кислоты серным ангидридом:





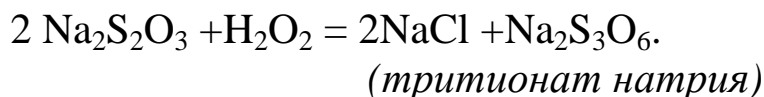
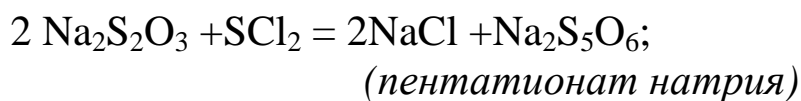
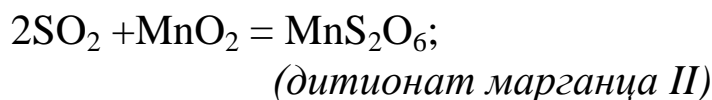
*Полисерные кислоты* образуются при растворении  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте, смесь этих кислот называется «дымящей» серной кислотой или «олеумом».

Соли полисерных кислот (пирофосфаты) могут быть получены нагреванием соответствующих бисульфатов, например, по реакции:



Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, под действием воды переходящие обратно в гидросульфаты.

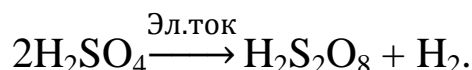
*Полиотионовые кислоты* можно представить как производные полисерных кислот, в которых мостиковый кислород замещен на серу. Они не выделены в свободном виде, но известны в водных растворах в смеси друг с другом. Такая смесь называется «жидкость Вакенродера». Соли-полиотионаты более устойчивы, их можно получить по одной из реакций:



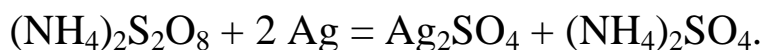
При нагревании полиотионаты разлагаются:



При замене мостикового кислорода дисерной кислоты на пероксидную группу -O-O- образуется *пероксодисерная кислота*, она представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и плавящиеся без разложения при 65 °С. Получают пероксодисерную кислоту электролизом водного раствора серной кислоты:



Кислота и ее соли – *персульфаты* являются сильными окислителями. Например, серебро может быть окислено по уравнению:

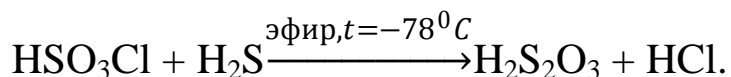


При взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с концентрированным пероксидом водорода по уравнению:

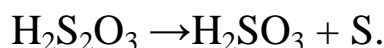


образуется *пероксомonosерная (мононадсерная) кислота*, по строению отвечающая серной кислоте, в которой один гидроксид замещен на группу ООН. В свободном состоянии эта кислота представляет собой бесцветные и весьма гигроскопичные кристаллы. Мононадсерная кислота является еще более сильным окислителем, чем надсерная, и взаимодействие ее со многими органическими веществами сопровождается взрывом. Соли  $\text{H}_2\text{SO}_5$  малоустойчивы. В них кислота обычно фигурирует как одноосновная, образуя соли типа  $\text{NaHSO}_5$ .

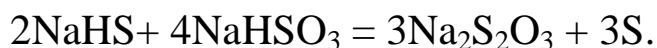
*Тиосерная кислота* получается в безводной среде при взаимодействии хлорсульфонової кислоты и сероводорода:



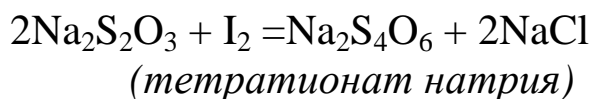
Свободная тиосерная кислота в присутствии воды распадается:



Соли этой кислоты – *тиосульфаты* – устойчивы и легко образуются при взаимодействии гидросульфитов и гидросульфидов:



Тиосульфаты проявляют восстановительные свойства:



с более сильным окислителем – хлором. Продуктом окисления будет сульфат (на этом основано использование тиосульфата для удаления избытка хлора при отбеливании тканей):

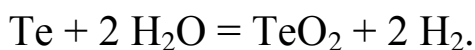


*Галогенсульфоновые кислоты*  $\text{HSO}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) можно рассматривать как продукт замещения гидроксильной группы серной кислоты на атом галогена. Их синтезируют действием галогеноводорода с жидким  $\text{SO}_3$ . Устойчивость галогенсульфоновых кислот в ряду:  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{HSO}_3\text{Cl} - \text{HSO}_3\text{Br}$  снижается.

Фторсульфоновая кислота  $\text{HSO}_3\text{F}$  – бесцветная жидкость, одна из самых сильных кислот.

### *Химические свойства селена и теллура<sup>4</sup>*

Теллур при обычных условиях очень медленно взаимодействует с водой:



При нагревании подобным же образом реагирует с водой и аморфный селен, тогда как кристаллический не взаимодействует с ней даже при 150 °С.

Из неметаллов они наиболее энергично взаимодействуют с фтором и хлором, а с кислородом соединяются лишь после предварительного нагревания. С газообразным водородом частично реагирует при повышенных температурах только селен, тогда как теллур с ним непосредственно не соединяется. Со многими металлами Se и Te дают при нагревании аналогичные сульфидам селениды и теллуриды например,  $\text{K}_2\text{Se}$ ,  $\text{K}_2\text{Te}$ .

Действием на них разбавленных кислот могут быть получены селеноводород ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) и теллуrowодород ( $\text{H}_2\text{Te}$ ). Оба они при обычных условиях представляют собой бесцветные газы с неприятными запахами. Растворимость их в воде примерно такая же, как у сероводорода.  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  являются кислотами более сильными, чем, например, уксусная кислота ( $K = 2 \cdot 10^{-5}$ ).

По отношению к нагреванию чистый  $\text{H}_2\text{Se}$  довольно устойчив, тогда как  $\text{H}_2\text{Te}$  легко разлагается на элементы.

Кислородом воздуха оба соединения постепенно окисляются и в газообразном состоянии и особенно в растворе уже при обычных температурах. В общем, восстановительные свойства характерны для  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  еще более, чем для сероводорода.

Для селеноводорода известны два ряда солей – кислые и средние, для теллуrowодорода – лишь средние. Селениды и теллуриды большинства металлов в воде нерастворимы, лишь производные наиболее активных одновалентных металлов бесцветны и легко растворимы в воде.

При нагревании в токе воздуха или кислорода селен и теллур сгорают с образованием диоксидов. Обе они представляют собой

---

<sup>4</sup> Изучается самостоятельно.

бесцветные кристаллические вещества, сильно отличающиеся друг от друга по растворимости в воде: у  $\text{SeO}_2$  она весьма велика, у  $\text{TeO}_2$  – очень мала.

Желтовато-зеленый пар  $\text{SeO}_2$  имеет характерный запах (гнилой редьки) и слагается из отдельных молекул. Сухой диоксид селена легко образует продукты присоединения. Примером может служить  $\text{SeO}_2 \cdot 2\text{HCl}$  – жидкость желтого цвета.

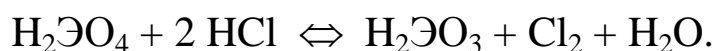
Подобно  $\text{SO}_2$ , диоксиды селена и теллура являются кислотными ангидридами: при растворении их в воде образуются соответственно селенистая ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ) и теллуристая ( $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ) кислоты. Обе они диссоциированы несколько слабее сернистой.

В то время как для четырехвалентной серы восстановительные свойства характернее окислительных, для  $\text{Se}^{\text{IV}}$  и  $\text{Te}^{\text{IV}}$  имеет место обратное: они довольно легко восстанавливаются до элементарных  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ . Напротив, перевод четырехвалентных селена и теллура в шестивалентное состояние может быть осуществлен лишь действием очень сильных окислителей.

Селеновая ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) и теллуровая ( $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ) кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Селеновая кислота по силе близка к серной, тогда как теллуровая является кислотой весьма слабой.

Соли селеновой кислоты (селенаты) по свойствам похожи на соответствующие сульфаты. Напротив, соли теллуровой кислоты (теллураты) существенно отличаются от них. Например,  $\text{BaTeO}_4$  выделяется из раствора с кристаллизационной водой и легко растворяется в соляной кислоте. В воде хорошо растворимы лишь теллураты наиболее активных одновалентных металлов.

Обе рассматриваемые кислоты являются сильными окислителями и, например, с  $\text{HCl}$  взаимодействуют по схеме:



Селеновая кислота является более сильным окислителем, чем теллуровая. При нагревании она растворяет не только  $\text{Ag}$  (как  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), но и  $\text{Au}$ .

### Контрольные вопросы

1. Каково строение атома кислорода и его валентные возможности?

2. Опишите строение молекулы кислорода с точки зрения МВС и ММО.
3. Каковы физические свойства кислорода?
4. Расскажите о промышленных и лабораторных методах получения кислорода
5. Каковы химические свойства кислорода?
6. Какие соединения называются оксидами? Приведите примеры основных, кислотных, амфотерных, несолеобразующих, оксидов.
7. Опишите строение молекулы воды и ее физические свойства. С чем связаны особенности свойства воды?
8. Какие оксиды называются катион избыточными, анион избыточными?
9. В каких соединениях кислород проявляет положительную степень окисления? Каковы свойства этих соединений?
10. Каковы свойства пероксида водорода и пероксидов металлов?
11. Опишите физические и химические свойства озона.
12. Каково строение атома серы и его валентные возможности?
13. Каковы физические свойства серы? Какая модификация серы является наиболее устойчивой при комнатной температуре?
14. Каковы химические свойства серы? Какие химические свойства проявляет сера при взаимодействии с металлами и с неметаллами?
15. Какие химические свойства проявляет сероводород? Почему ионы свинца являются реактивом на сероводород?
16. Опишите свойства оксидов серы.
17. Как можно получить сульфит и гидросульфит калия?
18. Какие свойства проявляют соединения серы (IV) в окислительно-восстановительных процессах?
19. Какими свойствами обладает серная кислота? В чем различие свойств концентрированных и разбавленных растворов серной кислоты?

#### 5.4. Элементы V A группы

V A группа состоит из элементов: азот  ${}^7\text{N}$ , фосфор  ${}^{15}\text{P}$ , мышьяк  ${}^{33}\text{As}$ , сурьма  ${}^{51}\text{Sb}$ , висмут  ${}^{83}\text{Bi}$ . Общее название этих элементов – пниктогены (удушливые, плохо пахнущие).

На латыни азот называется «nitrogenium», т. е. «рождающий селитру». Название «фосфор» происходит от греческих слов «φῶς» –

свет и «φέρω» – несу. В древнегреческой мифологии имя Фосфор (или Эосфор,) носил страж Утренней звезды.

Название мышьяка в русском языке связывают с употреблением его соединений для истребления мышей и крыс. Греческое название арсеникум происходит от персидского – «желтый аурипигмент»

В Древнем Египте уже в XIX в. до н. э. порошок сурьмяного блеска (природный  $Sb_2S_3$ ) под названием *mesten* или *stem* применялся для чернения бровей. В Древней Греции он был известен как «*stími*» и «*stíbi*», отсюда латинский стибиум. Около XII–XIV вв. н. э. появилось название антимониум. Русское слово «сурьма» произошло от турецкого «*sürme*»; им обозначался порошок свинцового блеска  $PbS$ , также служивший для чернения бровей.

Предположительно латинское *Bismuthum* или *bisemutum* происходит от немецкого «*weisse Masse*», белая масса.

### **Строение атомов**

В основном состоянии атомы пниктогенов имеют электронную конфигурацию  $ns^2np^3$  с тремя неспаренными электронами на p-орбиталях. Характеристики атомов представлены в табл. 8.

*Таблица 8*

#### **Атомные характеристики пниктогенов**

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
Ковалентный радиус, нм	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5
Энергия ионизации, кДж/моль					
$I_1$	1402	1012	947	834	703
$I_2$	2856	1903	1798	1595	1610
$I_3$	4577	2910	2736	2443	2466
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	-7	44	78	101	91
Электроотрицательность	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Координационное число	1-4	4, реже 6	4, 6	4, 6	7, 8, 9

В ряду N – P – As – Sb – Bi размеры атомов увеличиваются, а энергии ионизации уменьшаются, это приводит к усилению металлических свойств и увеличению координационных чисел. Азот и фосфор – типичные неметаллы, мышьяк и сурьма – полуметаллы, висмут – металл.

Отсутствие у азота энергетически доступного вакантного d-подуровня ( ${}_{7}\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ ) приводит к тому, что валентные возможности его ниже, чем остальных элементов VA группы. Азот может образовывать не более четырех ковалентных связей, причем одну по донорно-акцепторному механизму.

В ряду P – As – Sb – Bi прочность одинарных  $\sigma$ -связей убывает. Азот образует менее прочные одинарные связи, чем фосфор из-за малого радиуса его атома и следовательно большого влияния сил отталкивания (табл. 9).

Таблица 9

**Энергии (кДж/моль) химических связей в соединениях пниктогенов**

Связь	N	P	As	Sb	Bi
Э-Э	160	209	146	121	104
Э=Э	418	310	–	–	–
Э≡Э	942	480	380	295	192

Прочность кратных связей уменьшается с ростом радиусов атомов. Наиболее прочные кратные связи образует азот.

Элементы VA группы проявляют различные степени окисления: азот – от –3 до +5, фосфор – реже –3, высшие степени окисления более характерны, мышьяк и сурьма – преимущественно +3 и +5, висмут – чаще +3.

**Физические свойства**

Основные физические характеристики простых веществ пниктогенов указаны в табл. 10.

При обычных условиях азот представляет собой бесцветный, не имеющий запаха газ. Растворимость его в воде мала – около 2 об.%.

В парах фосфор четырехатомен, причем молекула  $\text{P}_4$  имеет структуру правильного тетраэдра. Для твердого фосфора известны три аллотропные модификации: белый, красный и черный фосфор.

Белый (или желтый) фосфор представляет собой похожее на воск мягкое вещество с чесночным запахом. Белый фосфор имеет молекулярную решетку, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы  $\text{P}_4$ . В воде белый фосфор нерастворим, но хорошо растворим в сероуглероде ( $\text{CS}_2$ ). Хранят его под водой и по возможности в

темноте, так как его реакционная способность очень высока. Белый фосфор, в противоположность красному, очень ядовит.

Таблица 10

### Физические свойства пниктогенов

Свойство	Элемент				
	N <sub>2</sub>	P	As	Sb	Bi
Агрегатное состояние (н.у.)	газ	твердое	твердое	твердое	твердое
Цвет	бесцветный	белый, красный, черный	желтый, серый	серый	серый
T <sub>пл.</sub> , °C	-210	44 (белый) 600 (красный) 610 (черный)	817(серый)	631	271
T <sub>кип.</sub> , °C	-196	280 (белый)	615	1634	1552
Энергия атомизации, кДж/моль	945	315	287	259	207
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,90 (у твердого)	1,82 (белый) 2,16 (красный) 2,70 (черный)	5,78	6,68	9,80

При хранении белый фосфор постепенно переходит в более устойчивую красную модификацию. Он представляет собой порошок, нерастворимый в сероуглероде и при нагревании возгоняющийся (T<sub>возг.</sub> 429 °C). По своему строению красный фосфор представляет собой полимер (рис. 4).

При нагревании до 200°C и давлении 12000 атмосфер красный фосфор превращается в черный. Кристаллический черный фосфор имеет несколько модификаций.

Подобно фосфору, мышьяк способен существовать в нескольких аллотропических формах, из которых наиболее устойчива обычная серая модификация. В отношении аллотропии под обычным давлением сурьма похожа на мышьяк.

Обычная форма висмута обладает некоторыми интересными особенностями. Электропроводность металлического Bi резко изменяется в момент плавления. Объем висмута при плавлении заметно уменьшается, то есть он (подобно воде) ведет себя в этом отношении аномально.



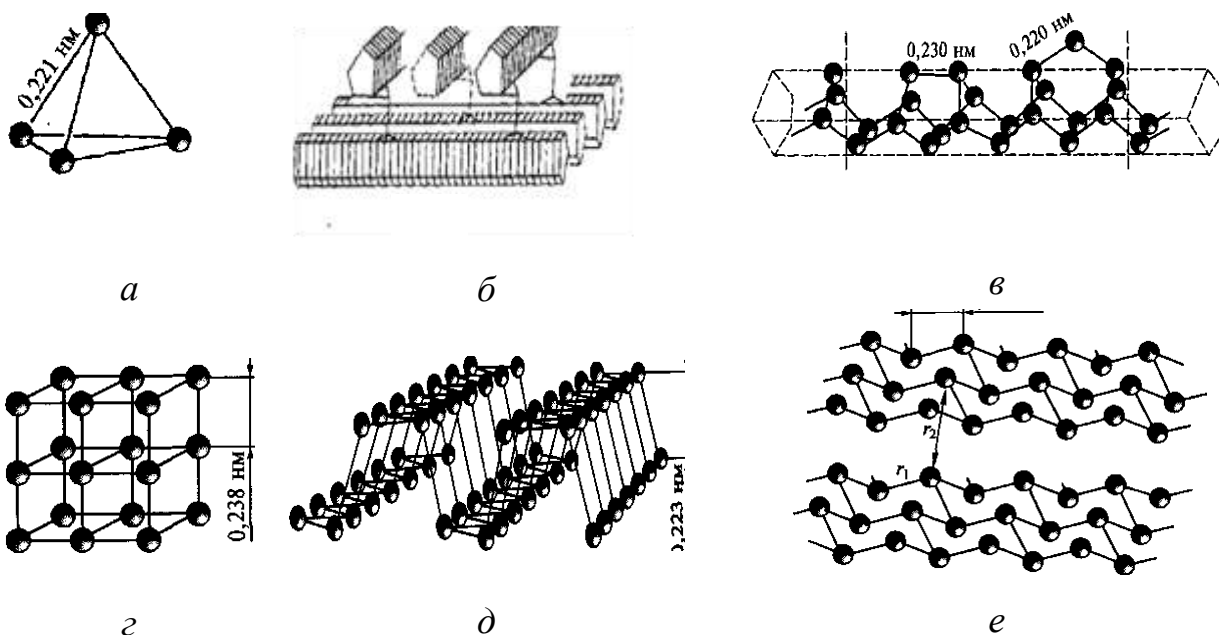


Рис. 4. Структура белого фосфора: а – расположение трубок; б и в – структура одной из трубок красного фосфора; г – кубическая модификация черного фосфора; д – ромбическая модификация черного фосфора; е – гексагональная модификация черного фосфора

### Нахождение в природе

Общее содержание азота в земной коре оценивается в 0,03 %. Наибольшая его часть (около  $4 \cdot 10^{15}$  т) сосредоточена в атмосфере, основную массу которой (75,6 вес. %) и составляет свободный азот ( $N_2$ ).

Сложные органические производные азота входят в состав всех живых организмов. В результате отмирания этих организмов образуются более простые азотные соединения, которые могут накапливаться. Именно такого происхождения природные залежи  $NaNO_3$  в Чили, имевшие промышленное значение как один из источников получения связанного азота. Природный азот состоит из смеси двух изотопов –  $^{14}N$  (99,63%) и  $^{15}N$  (0,37%).

На долю фосфора приходится около 0,04 % от общего числа атомов земной коры. Скопления фосфора встречаются главным образом в виде минерала апатита ( $Ca_5X(PO_4)_3$ , где X – F, реже Cl или OH и залежей фосфоритов, состоящих из фосфата кальция с различными примесями. Он входит в состав некоторых белковых веществ (в частности, нервной и мозговой тканей), а также костей и зубов. Минеральной основой костей является гидроксоapatит  $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ , а зубов – более твердый фторапатит  $Ca_5F(PO_4)_3$ . Общее содержание

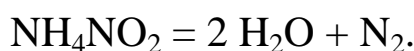
фосфора в человеческом организме составляет около 1 %. Фосфор состоит только из атомов  $^{31}\text{P}$ .

Содержание мышьяка ( $1 \cdot 10^{-4} \%$ ), сурьмы ( $5 \cdot 10^{-6} \%$ ) и висмута ( $2 \cdot 10^{-6} \%$ ) уменьшается. Встречаются они главным образом в виде сульфидных минералов – реальгара ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), аурипигмента ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), сурьмяного блеска ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и висмутового блеска ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Примеси всех трех элементов часто содержатся в рудах различных металлов.

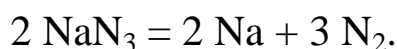
### *Получение*

Так как свободный азот содержится в атмосфере, получение его сводится к отделению от кислорода и других составных частей воздуха. Технически оно осуществляется фракционной перегонкой жидкого воздуха. При этом одновременно получают кислород и инертные газы.

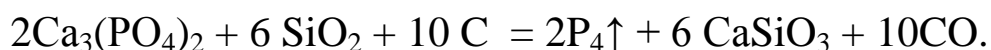
В лабораторных условиях азот может быть получен по реакции термического разложения нитрита аммония:



Наиболее чистый азот получают термическим разложением при  $300^\circ\text{C}$  тщательно высушенного азида натрия по схеме:

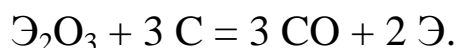
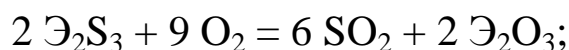


Свободный фосфор получают из природного фосфата кальция, прокаливая его с песком ( $\text{SiO}_2$ ) и коксом в электрической печи. Процесс протекает при температуре  $1500^\circ\text{C}$  по суммарной схеме:



Пары  $\text{P}_4$  отгоняют и конденсируют под водой в виде белого фосфора.

Для получения As, Sb и Bi их сульфидные руды обжигают на воздухе, затем восстанавливают углем. Реакции идут по схемам:



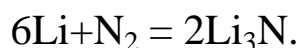
### *Химические свойства*

#### *Химические свойства азота и его соединений*

Молекула азота двухатомна и заметно не распадается на атомы даже при очень высоких температурах.

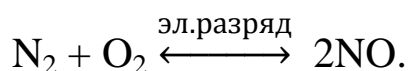
В молекуле  $N_2$  осуществляется тройная связь между атомами азота. Экспериментально установлено, что заметная термическая диссоциация молекул  $N_2$  на атомы до  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  не наступает. Под обычным давлением степень диссоциации не превышает нескольких процентов, даже при  $5000\text{ }^\circ\text{C}$ . Фотохимическая диссоциация молекул  $N_2$  протекает в высоких слоях атмосферы.

Свободный азот химически весьма инертен. При обычных условиях он практически не реагирует с неметаллами и металлами. Исключением является литий, который окисляется азотом в воздухе:

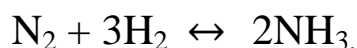


Нагревание увеличивает его химическую активность главным образом по отношению к металлам, с некоторыми из которых он соединяется, образуя нитриды (например,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ).

В электрическом разряде азот реагирует с кислородом с образованием оксида азота (II):



Реакция с водородом протекает при температуре около  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , давлении  $200\text{ атм.}$  в присутствии катализатора (Fe):



С галогенами и серой азот не взаимодействует

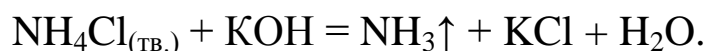
### *Водородные соединения азота*

**Аммиак** (нитрид водорода),  $\text{NH}_3$ . Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Растворимость его в воде больше, чем всех других газов: один объем воды поглощает при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  – около 700 объемов  $\text{NH}_3$ . При обычном давлении  $T_{\text{кип}} = -33\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $T_{\text{плавл}} = -78\text{ }^\circ\text{C}$ . При давлении  $7,7 \cdot 10^5 - 8,1 \cdot 10^5$  и комнатной температуре аммиак сжижается.

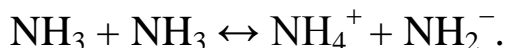
Молекула  $\text{NH}_3$  имеет структуру треугольной пирамиды с атомом азота в вершине. Молекула аммиака полярна.

В промышленности аммиак синтезируют из водорода и азота.

В лабораторных условиях  $\text{NH}_3$  получают путем обработки твердого хлорида аммония насыщенным раствором щелочи:



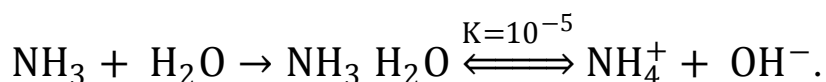
Подобно воде, жидкий аммиак сильно ассоциирован, главным образом за счет образования водородных связей. Однако они сравнительно слабы. Электрический ток жидкий аммиак практически не проводит, так как электролитическая диссоциация ничтожно мала и протекает по схеме:



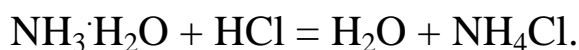
Ионное произведение  $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$  (при  $-50^\circ\text{C}$ ).

С ассоциацией жидкого аммиака связана его большая теплота испарения, при испарении его от окружающей среды отнимается много тепла, жидкий аммиак может служить рабочим веществом холодильных машин.

При растворении аммиака в воде, за счет водородных связей образуется ассоциат  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который частично диссоциирует на ион аммония и гидроксид-ион, то есть является слабым основанием:



Добавление кислот ведет к смещению приведенных выше равновесий вправо (из-за связывания ионов  $\text{OH}^-$ ) и к образованию солей аммония:



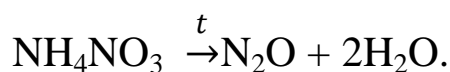
Соли аммония образуются также при непосредственном взаимодействии аммиака с кислотами, которое сопровождается выделением тепла:



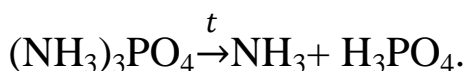
Как сам ион аммония, так и большинство его солей бесцветны. Почти все они хорошо растворимы в воде и в растворах сильно диссоциированы.

Термически соли аммония неустойчивы, разложение зависит от характера аниона:

1) Анион является окислителем:



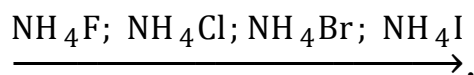
2) Анион – не окислитель:



3) Образуется летучее соединение:

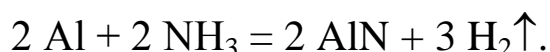


С увеличением силы однотипных кислот термическая устойчивость солей аммония возрастает:



увеличение термической устойчивости

При высоких температурах аммиак способен замещать свои атомы водорода на металл. Прокаливанием металлов в атмосфере аммиака чаще всего получают *нитриды* металлов:

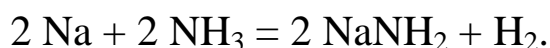


Последние представляют собой твердые вещества, устойчивые по отношению к нагреванию. Нитриды малоактивных металлов по отношению к воде весьма устойчивы. Нитриды активных металлов легко разлагаются водой с выделением аммиака:

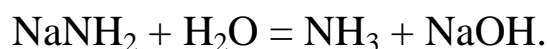


Нитриды можно получать непосредственно взаимодействием металлов с азотом при нагревании.

При замещении в молекуле аммиака только двух атомов водорода получают *имиды*, а при замещении лишь одного – *амиды* металлов. Первые содержат в своем составе двухвалентный радикал =NH (имино-группа), вторые – одновалентный радикал –NH<sub>2</sub> (амино-группа). Так при пропускании сухого NH<sub>3</sub> над расплавленным натрием образуется бесцветный кристаллический амид:



Водой он тотчас разлагается по уравнению:

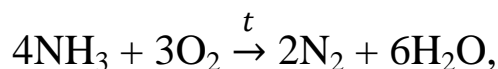


Имиды металлов мало изучены. Производные наиболее активных металлов могут быть получены осторожным нагреванием их амидов, например, по схеме:

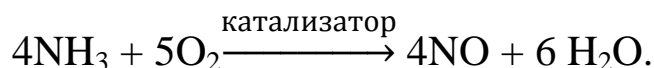


Аммиак окисляется кислородом с образованием азота или оксида азота (II).

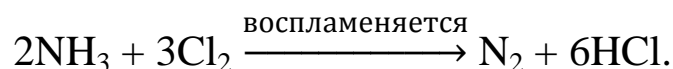
При нагревании необратимо протекает реакция:



а в присутствии катализатора (Pt):



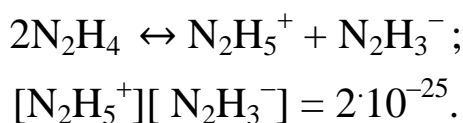
Являясь сильным восстановителем, аммиак окисляется и галогенами:



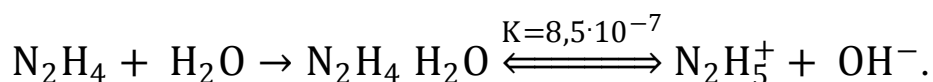
При осторожном окислении аммиака мягким окислителем (например, гипохлоритом натрия) получается еще одно водородное соединение аммиака – гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ):



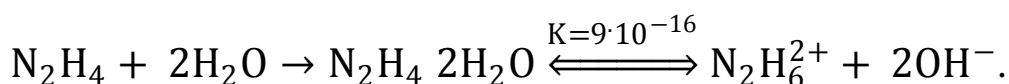
**Гидразин** представляет собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе и легко смешивающуюся с водой. Жидкий гидразин характеризуется высоким значением диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 53$  при  $20^\circ\text{C}$ ) и является хорошим ионизирующим растворителем для ряда солей. Его собственная электролитическая диссоциация с образованием иона-гидрозония ( $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ) и гидразид-иона ( $\text{N}_2\text{H}_3^-$ ) невелика:



Гидразин способен присоединять молекулу воды, давая гидрат гидразина –  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который представляет собой бесцветную жидкость и является слабым основанием (слабее гидрата аммиака):

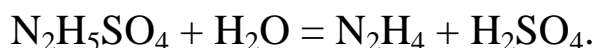


Присоединение второй молекулы воды идет уже с трудом:

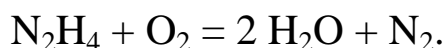


Присоединяя молекулы кислот, гидразин может образовывать два ряда солей; например,  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$  и  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

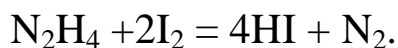
Соли гидрозония в воде подвергаются быстрому гидролизу:



Восстановительная активность гидразина выше, чем у аммиака. Пары его способны сгорать фиолетовым пламенем на воздухе по реакции:

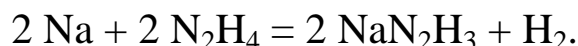


В водных растворах гидразин восстанавливает соли серебра и ртути – до металлов, иод до иодоводорода:



Сам он при этом окисляется до свободного азота, но основной процесс обычно осложняется побочными реакциями.

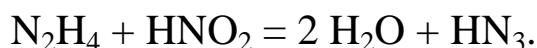
С активными металлами образует гидразиниды:



Образующийся гидразинид натрия, представляет собой взрывчатое твердое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в избытке гидразина.

Окислительная функция у гидразина почти отсутствует, но действием очень сильных восстановителей он все же может быть восстановлен до  $\text{NH}_3$ .

При взаимодействии гидразина с азотистой кислотой образуется **азотистоводородная кислота** ( $\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}$ ), представляющая собой бесцветную летучую жидкость с резким запахом:

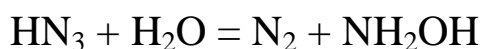


По силе азотистоводородная кислота близка к уксусной кислоте. Соли азотистоводородной кислоты называются *азиды*. Подобно самой  $\text{HN}_3$ , некоторые азиды при нагревании или ударе сильно взрываются.

При нагревании паров  $\text{HN}_3$  выше  $300^\circ\text{C}$  они с сильным взрывом разлагаются, в основном по реакции:



В безводном состоянии азотистоводородная кислота способна взрываться не только при нагревании, но и просто от сотрясения сосуда. Напротив, в достаточно разбавленном водном растворе она практически устойчива, так как реакция ее разложения по уравнению



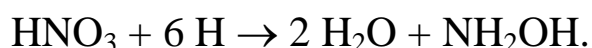
идет крайне медленно с образованием гидроксилamina.

$\text{HN}_3$  является довольно сильным окислителем. Взаимодействие ее с  $\text{HI}$  сопровождается выделением иода и образованием продуктов восстановления азотистоводородной кислоты —  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Смесь  $\text{HN}_3$  с крепкой  $\text{HCl}$  при нагревании растворяет золото и платину, т. е. ведет себя аналогично «царской водке». При действии  $\text{HN}_3$  на металлы происходит образование не только соответствующих азидов, но и  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ , тогда как свободный водород не выделяется.

Восстановительная функция для  $\text{HN}_3$  не характерна, но с некоторыми сильными окислителями она все же взаимодействует. Так, азотистая кислота окисляет  $\text{HN}_3$  по уравнению:



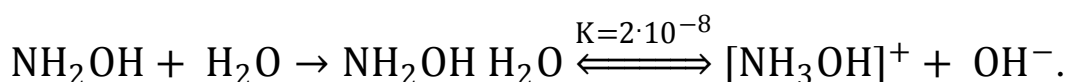
Продуктом замещения одного из водородов аммиака на гидроксильную группу является *гидроксилamin* ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ). Он образуется при электролизе азотной кислоты (с ртутным или свинцовым катодом) в результате восстановления  $\text{HNO}_3$  по схеме:



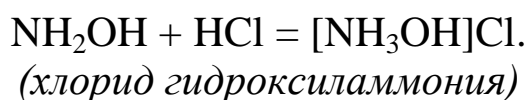
Гидроксилamin представляет собой бесцветные, гигроскопичные кристаллы,  $T_{\text{пл.}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ . Термически неустойчив, при нагревании выше  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  он разлагается (часто со взрывом):



Водные растворы гидроксилamina более устойчивы и являются очень слабым основанием:



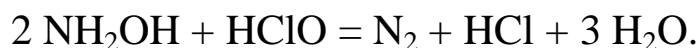
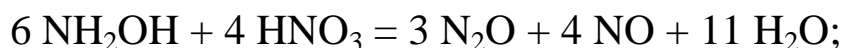
С кислотами гидроксилamin дает соли:



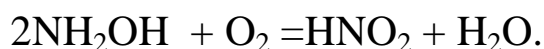


Разбавленные водные растворы солей гидроксилamina довольно устойчивы, тогда как крепкие быстро разлагаются (особенно в присутствии щелочей) с образованием  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ .

Гидроксилamin проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства. Окислители обычно переводят гидроксилamin либо в  $\text{N}_2\text{O}$ , либо в  $\text{N}_2$ , например, по реакции:

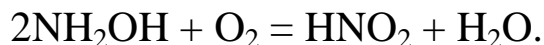


Под действием кислорода воздуха гидроксилamin медленно окисляется:



Для гидроксилamina характерна и окислительная функция. Например, он способен окислять  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Эта окислительная функция более выражена в кислой среде.

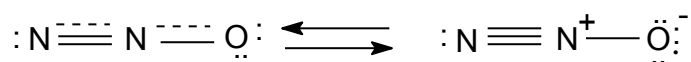
Под действием воздуха гидроксилamin медленно окисляется до азотистой кислоты:



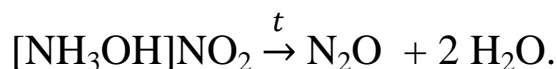
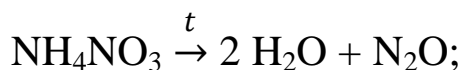
### *Кислородсодержащие соединения азота*

Для азота известны оксиды, по составу отвечающие степеням окисления от единицы до пяти.

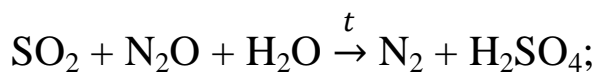
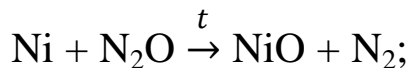
$\text{N}_2\text{O}$  – оксид азота (I), «веселящий газ». Это бесцветный газ ( $T_{\text{кип.}} = -88^\circ\text{C}$ ) со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. Структурную формулу его можно представить так:



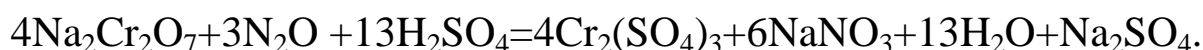
Оксид азота (I) – соединение эндотермическое, при непосредственном взаимодействии азота и кислорода не образуется. Получить его можно термическим разложением нитрата аммония или нитрита гидроксиламмония:



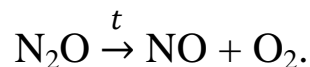
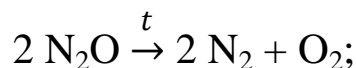
В воде  $N_2O$  довольно хорошо растворим, но химически с ней не взаимодействует. При обычных условиях химически мало активен, не взаимодействует с галогенами, озоном ( $O_3$ ), щелочными металлами. Однако при нагревании окисляет металлы, фосфор, углерод, серу, органические вещества:



С сильными окислителями оксид азота (I) проявляет восстановительные свойства:



Выше  $700^\circ C$   $N_2O$  разлагается:

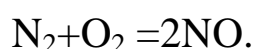


Так как при разложении выделяется кислород,  $N_2O$  поддерживает горение, тлеющая лучинка в нем вспыхивает.

**NO** – оксид азота (II). Монооксид азота представляет собой бесцветный газ, малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий, т. е. являющийся несолеобразующим оксидом. В жидком и твердом состояниях NO ( $T_{пл.} = -164$ ,  $T_{кип.} = -151^\circ C$ ) имеет синий цвет.

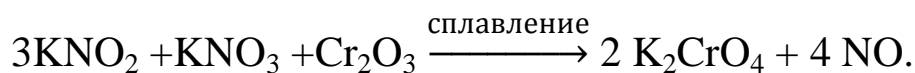
Молекулу NO можно охарактеризовать с позиции метода молекулярных орбиталей  $(\sigma_s^{св})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi^{св})^4(\sigma_p^{св})^2(\pi^{разр})^1$ , таким образом, структурная формула  $\cdot N \equiv \ddot{O} \cdot$ .

При температурах выше  $3000^\circ C$  (грозовой разряд) оксид азота (II) образуется в атмосфере:



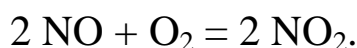
В лаборатории его получают по реакциям:





В промышленности NO (как промежуточный продукт при производстве азотной кислоты) получают каталитическим окислением аммиака.

Спокойно протекающая реакция соединения NO с кислородом воздуха ведет к образованию диоксида азота по уравнению:

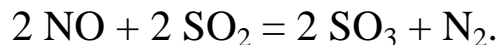
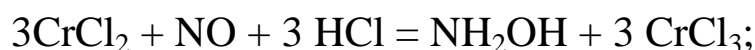
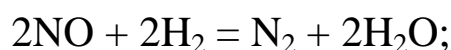


Действием сильных окислителей ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HOCl}$ ) NO окисляется до азотной кислоты:



Озон легко переводит NO в  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Под действием восстановителей оксид азота (II) окисляется до  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  или  $\text{NH}_3$ , например:

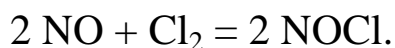


В растворах щелочей NO диспропорционирует:



По ряду  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  скорость этих процессов возрастает.

Наиболее характерны для NO реакции присоединения. Так, при взаимодействии его с хлором образуется нитрозил хлорид ( $\text{Cl-N=O}$ ), представляющий собой желтый газ:

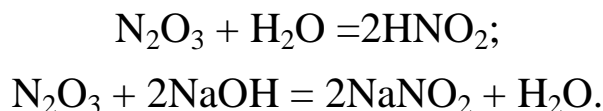


NO может быть лигандом в комплексных соединениях, например,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$  – хлорид пентаамминнитрозил хрома (III).

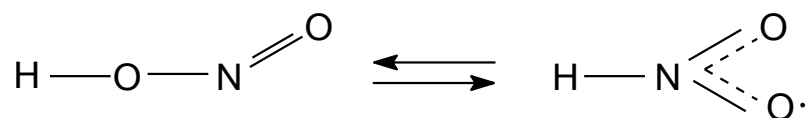
$\text{N}_2\text{O}_3$  – оксид азота (III) существует только при температурах ниже  $-100^\circ\text{C}$ , при более высоких температурах диспропорционирует:



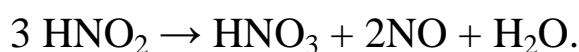
С водой образует *азотистую кислоту*, со щелочами – *нитриты*:



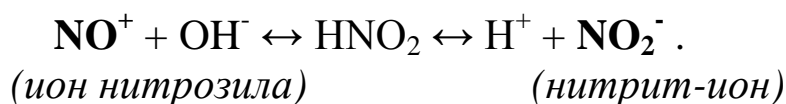
Азотистая кислота существует в двух таутомерных формах:



Она известна только в разбавленных водных растворах, уже при обычных условиях она диспропорционирует по реакции:



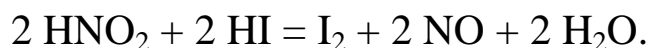
Диссоциация протекает по кислотному и основному типу:



Как кислота  $\text{HNO}_2$  по силе примерно равна уксусной кислоте. Диссоциация  $\text{HNO}_2$  по основному типу очень мала и заметно выявляется только в сильноокислых средах.

В качестве соединений, отвечающих основной функции  $\text{HNO}_2$ , можно рассматривать производные нитрозила общей формулы  $\text{NOX}$ , где  $\text{X}$  – одновалентный анион.

Наиболее характерны для азотистой кислоты окислительные свойства:



С другой стороны, действием сильных окислителей азотистая кислота может быть окислена до азотной:



Обе эти реакции протекают в кислой среде.

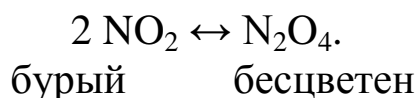
Соли азотистой кислоты – *нитриты* – бесцветны, почти все хорошо растворимы в воде (хуже других –  $\text{AgNO}_2$ ). В отличие от  $\text{HNO}_2$ , соли ее устойчивы. Чаще всех встречается в практике  $\text{NaNO}_2$ , который получают обычно по схеме:



Лишь немногие нитриды плавятся без разложения. В растворах они постепенно окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих нитратов.

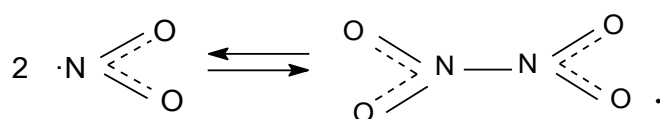
$\text{NO}_2$  – оксид азота (IV) представляет собой бурый газ с резким запахом. Легко сгущается в жидкость, кипящую при  $+21\text{ }^\circ\text{C}$ . Будучи охлаждена ниже  $-14\text{ }^\circ\text{C}$ , жидкость эта застывает в бесцветную кристаллическую массу.

Диоксид азота легко димеризуется:



При  $140\text{ }^\circ\text{C}$  в газе имеются только молекулы диоксида азота, тогда как при более низких температурах они частично соединяются попарно, образуя молекулы  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Склонность молекул  $\text{O}=\text{N}=\text{O}$  к взаимодействию друг с другом обусловлена наличием в каждой из них одного неспаренного электрона (при атоме азота). Сочетание двух таких электронов и создает связь  $\text{N}-\text{N}$  в молекуле  $\text{N}_2\text{O}_4$ :

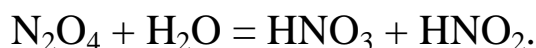


Лабораторное получение  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  удобно вести прокаливанием сухого  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (в смеси с равным объемом предварительно прокаленного песка). Выделяющийся при разложении диоксид азота собирают в охлаждаемом приемнике:



Диоксид азота является очень сильным окислителем. Уголь, сера, фосфор легко сгорают в нем. С парами многих органических веществ он дает взрывчатые смеси.

Растворение  $\text{NO}_2$  (или  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) в воде сопровождается образованием азотной ( $\text{HNO}_3$ ) и *азотистой* ( $\text{HNO}_2$ ) кислот:



Если растворение диоксида азота вести в присутствии избытка кислорода (воздуха), то образуется только азотная кислота:

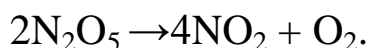


Подобным же образом (с образованием солей  $\text{HNO}_3$ ) протекает растворение  $\text{NO}_2$  в щелочах при наличии избытка кислорода. Напротив, в отсутствие кислорода по следующей реакции:

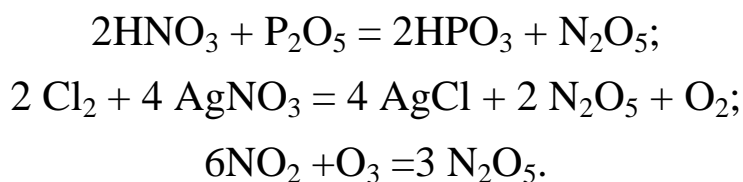


Склонность к реакциям присоединения выражена у диоксида значительно слабее, чем у монооксида.

$\text{N}_2\text{O}_5$  – оксид азота (V) представляет собой бесцветные, очень летучие кристаллы. Последние образованы ионами  $\text{NO}_2^+$  и  $\text{NO}_3^-$ , лишь в парах существуют молекулы, строение которых отвечает формуле  $\text{O}_2\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ . Оксид азота (V) крайне неустойчив и уже при обычных условиях медленно разлагается, а при нагревании разложение идет со взрывом:

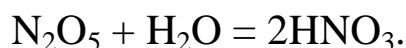


$\text{N}_2\text{O}_5$  может быть получен дегидратацией  $\text{HNO}_3$  посредством  $\text{P}_2\text{O}_5$ , пропусканием сухого хлора над сухим  $\text{AgNO}_3$  или окислением диоксида озоном:



Будучи сильным окислителем, оксид азота (V) бурно реагирует со способными окисляться веществами.

Растворяясь в воде, он образует азотную кислоту:

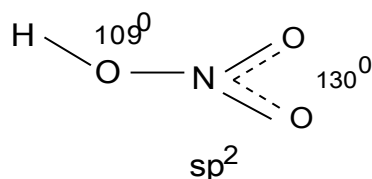


**Азотная кислота** является одним из важнейших химических соединений. Безводная азотная кислота представляет собой бесцветную (при хранении быстро желтеющую) жидкость, кипящую при  $84^\circ\text{C}$ . Нагревание азотной кислоты сопровождается частичным разложением по реакции:

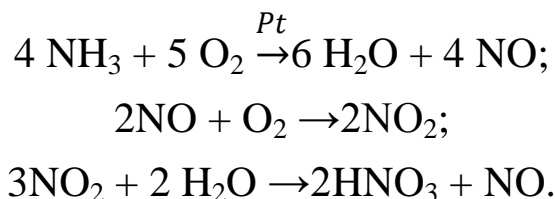


Растворяясь в перегоняемой кислоте,  $\text{NO}_2$  придает ей желтую или красную окраску. Так как  $\text{NO}_2$  постепенно выделяется из раствора, подобная азотная кислота называется дымящей.

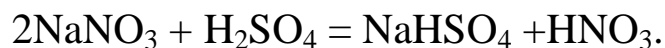
Молекула азотной кислоты полярна ( $\mu = 2,16$ ). Исходя из МВС<sup>5</sup>, строение ее можно представить:



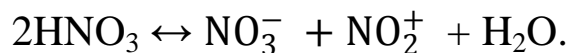
Получение азотной кислоты осуществляется в настоящее время каталитическим окислением аммиака:



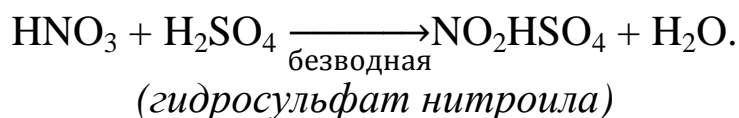
В лаборатории азотную кислоту получают действием серной кислоты на нитраты:



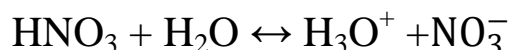
Безводная азотная кислота диссоциирует на нитрат-ион ( $\text{NO}_3^-$ ) и ион нитрония  $\text{NO}_2^+$ :



Наличие иона нитрония объясняет способность безводной азотной кислоты вступать в реакции нитрования:



С водой  $\text{HNO}_3$  смешивается в любых соотношениях. В воде азотная кислота диссоциирует по схеме:



и является сильной кислотой, уступая лишь  $\text{HClO}_4$ .

Азотная кислота характеризуется сильно выраженными окислительными свойствами, окисляет почти все металлы и неметаллы. При этом основным конечным продуктом восстановления не очень концентрированной  $\text{HNO}_3$  является  $\text{NO}$ , а концентрированной –  $\text{NO}_2$ .

<sup>5</sup>См.: Основы общей и неорганической химии. Ч. I. С. 67.

Металлы, за исключением Au, Pt, Os, Ir, Nb, Ta и W, переводятся концентрированной азотной кислотой в оксиды. Если последние растворимы в HNO<sub>3</sub>, то образуются азотнокислые соли.

Некоторые металлы, бурно реагирующие с разбавленной азотной кислотой, практически не взаимодействуют с концентрированной (и особенно дымящей) кислотой. Обусловлено это тем, что на их поверхности образуется очень тонкий, но плотный слой нерастворимого в концентрированной кислоте оксида, защищающего металл от дальнейшего разъедания. Такая пассивация характерна для Fe, Al, Cr.

Весьма энергично действует концентрированная (особенно дымящая) азотная кислота на некоторые неметаллы. Так, сера окисляется ею при кипячении до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, уголь – до CO<sub>2</sub>. Животные и растительные ткани при действии HNO<sub>3</sub> разрушаются.

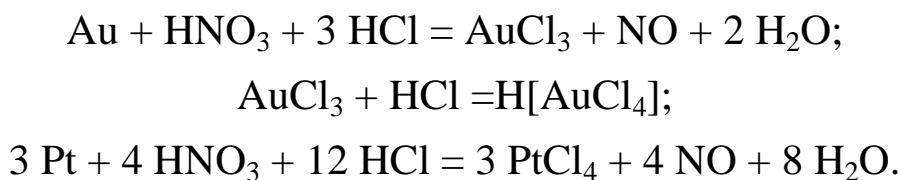
Характер продуктов восстановления HNO<sub>3</sub> сильно зависит от ряда факторов – концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры. Чем левее в ряду напряжений располагается металл (и менее концентрирована кислота), тем больше относительное содержание аммонийных солей в продуктах реакции. При написании уравнений взаимодействия металла с азотной кислотой, необходимо учитывать электродный потенциал (E) металла и нитрат-иона.

Полуреакция восстановления нитрат-иона	E <sup>0</sup>
1. $2\text{NO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,25
2. $2\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	+1,12
3. $\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
4. $\text{NO}_3^- + 2\bar{e} + 3\text{H}^+ = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
5. $\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
6. $\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
7. $\text{NO}_3^- + \bar{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86

Металлы с E<sup>0</sup> > 0 с концентрированной HNO<sub>3</sub> реагируют с образованием NO<sub>2</sub> (6), а с разбавленной – NO (3). Металлы средней активности (Fe, Cd, Ni, Sn) реагируют с HNO<sub>3</sub> (конц.) с образованием NO (3), а с HNO<sub>3</sub> (разб.) – NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (5). Кобальт (Co) с HNO<sub>3</sub> (конц.) реагирует по реакции (1). Активные металлы с HNO<sub>3</sub> (конц.) взаимодействуют по реакции (2), а с HNO<sub>3</sub> (разб.) – по реакции (5). Неметаллы окисляются в основном по реакции (3).

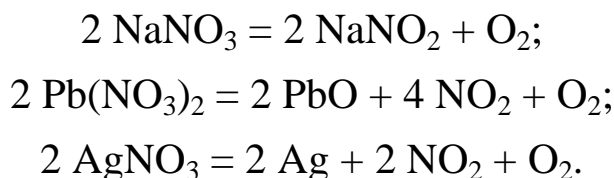


Смесь концентрированной  $\text{HNO}_3$  с концентрированной  $\text{HCl}$  называют обычно «царской водкой». Она еще более сильный окислитель, чем азотная кислота. Так, даже  $\text{Au}$  и  $\text{Pt}$  легко растворяются в «царской водке» с образованием соответствующих хлористых соединений по схемам:



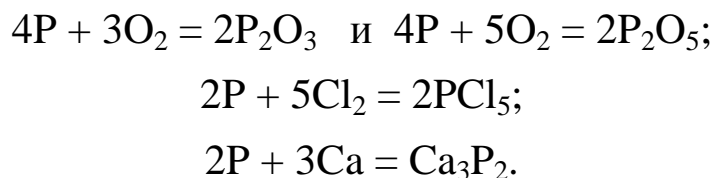
Как очень сильная одноосновная кислота  $\text{HNO}_3$  образует вполне устойчивые соли. Подобно самому иону  $\text{NO}_3^-$ , большинство *нитратов* бесцветно. Почти все нитраты хорошо растворимы в воде.

При достаточном нагревании нитратов они разлагаются, причем характер распада зависит от природы катиона. Соли наиболее активных металлов (расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов левее  $\text{Mg}$ ) с отщеплением кислорода переходят в соответствующие нитриты, соли менее активных (между  $\text{Mg}$ – $\text{Cu}$ ) распадаются с образованием оксидов, и еще менее активных (правее  $\text{Cu}$ ) – с образованием свободных металлов. Примерами могут служить реакции:



### ***Химические свойства фосфора и его соединений<sup>6</sup>***

Химическая активность фосфора значительно выше, чем у азота. Так, он легко соединяется с кислородом, галогенами, серой и многими металлами:



В последнем случае образуются аналогичные нитридам фосфиды ( $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  и др.).

---

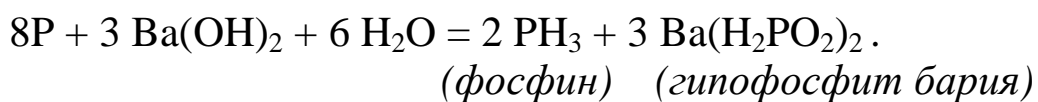
<sup>6</sup> Изучается самостоятельно.

Белый фосфор значительно более реакционноспособен, чем красный. Так, он медленно окисляется на воздухе даже при низких температурах и воспламеняется уже выше 50 °С, тогда как красный фосфор на воздухе почти не окисляется, а воспламеняется лишь при более высокой температуре.

Реагирует фосфор с концентрированными кислотами-окислителями:



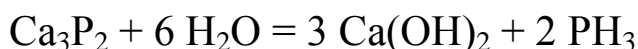
В растворах щелочей диспропорционирует:



С водородом фосфор практически не соединяется.

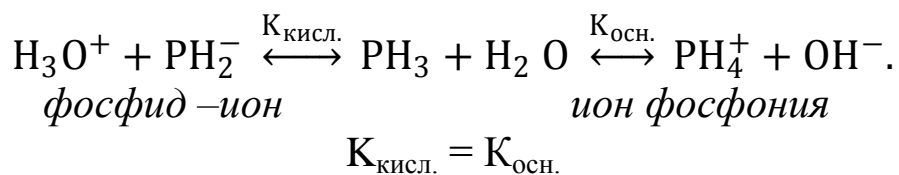
### *Соединения фосфора с водородом*

Разложением некоторых фосфидов водой по реакции:



может быть получен аналогичный аммиаку фосфористый водород – *фосфин*.  $\text{PH}_3$  представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом гнилой рыбы. Весьма ядовит.

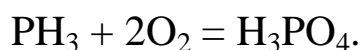
Растворимость в воде у фосфина меньше, чем у аммиака. Диссоциация на ионы идет как по кислотному, так и по основному типу, но очень незначительно:



Соли фосфония ( $\text{PH}_4^+$ ) известны лишь для немногих сильных кислот и весьма нестойки. Самая устойчивая соль фосфония – иодид. Водой и особенно растворами щелочей он активно разлагается:



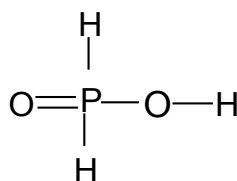
Фосфин и соли фосфония очень сильные восстановители.  $\text{PH}_3$  горит на воздухе с образованием фосфорной кислоты:



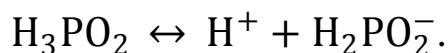
*Дифосфин*  $\text{P}_2\text{H}_4$  – аналог гидразина. Представляет собой бесцветную, летучую жидкость. Основных свойств не проявляет, с кислотами не взаимодействует. На воздухе самовоспламеняется, на свету разлагается, сильный восстановитель.

### ***Кислородсодержащие соединения фосфора***

*Фосфорноватистая кислота* ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ). Несмотря на наличие в ее молекуле трех атомов водорода, она только одноосновна, что согласуется со структурной формулой:



Фосфорноватистая кислота является довольно сильной ( $K_{\text{кисл.}} = 0,058$ ), диссоциирует по схеме:

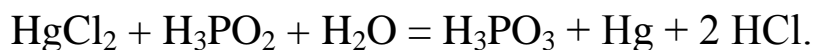


Соли фосфорноватистой кислоты (*гипофосфиты*) хорошо растворимы в воде.

В растворе  $\text{H}_3\text{PO}_2$  проявляет тенденцию к распаду с выделением водорода и образованием  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При нагревании возможна также дисмутация по схеме:



В сильноокислой среде (особенно при нагревании) она является очень энергичным восстановителем. Например, соли ртути восстанавливаются ею до металла:



Напротив, в разбавленных растворах на холоде  $\text{H}_3\text{PO}_2$  не окисляется ни кислородом воздуха, ни свободным иодом.

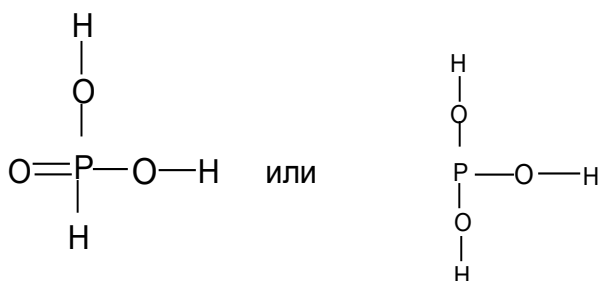
$\text{P}_2\text{O}_3$  – оксид фосфора (III) образуется при горении фосфора в недостатке кислорода или при медленном окислении на воздухе. Это твердое вещество, имеющее несколько аллотропных форм. Подобно белому фосфору,  $\text{P}_2\text{O}_3$  очень ядовит.

Взаимодействуя с холодной водой,  $P_2O_3$  медленно образует *фосфористую кислоту*:



Свободная фосфористая кислота  $H_3PO_3$  представляет собой бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе и легко растворимые в воде. Она является сильным, но в большинстве случаев медленно действующим восстановителем. Несмотря на наличие в молекуле трех водородов,  $H_3PO_3$  функционирует только как двухосновная кислота средней силы.

Строение фосфористой кислоты может быть выражено следующими структурными формулами:



Водородом в момент выделения  $H_3PO_3$  восстанавливается до  $PH_3$ , а при нагревании безводной кислоты или ее концентрированных растворов происходит дисмутация по схеме:

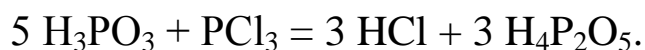


Кислородом воздуха растворы фосфористой кислоты при обычных условиях заметно окисляются только в присутствии следов иода, а чистая азотная кислота не окисляет ее даже при кипячении.

Соли фосфорной кислоты – *фосфиты*, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде. Для фосфористой кислоты известны не только средние, но и кислые соли. Из производных чаще встречающихся металлов хорошо растворимы лишь соли Na, K и Ca. Примерами тех и других могут служить  $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$  и  $NaH_2PO_3 \cdot 2,5H_2O$ . Получены также некоторые комплексные производные  $H_3PO_3$ , например, зеленая кислота  $H_3[Cr(HPO_3)_3] \cdot 10H_2O$  и некоторые ее соли.

Нагреванием  $NaH_2PO_3$  при  $150^\circ C$  в вакууме до прекращения выделения воды может быть получен  $Na_2H_2P_2O_5$ , представляющий собой соль *пирофосфористой* кислоты ( $H_4P_2O_5$ ).

Свободная пирофосфористая кислота получена по схеме:



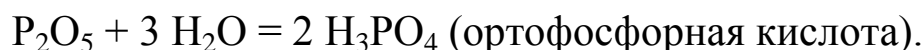
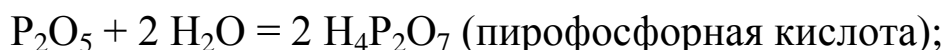
Она двухосновна и малоустойчива. Растворы пиррофосфита натрия в обычных условиях устойчивы, но при кипячении (или в кислой среде) происходит присоединение воды с образованием *ортофосфита*.

$\text{P}_2\text{O}_5$  – оксид фосфора (V), фосфорный ангидрид, представляет собой белый порошок. В парах существует в виде димера –  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Твердый фосфорный ангидрид –  $(\text{P}_2\text{O}_5)_n$  – известен в трех кристаллических модификациях. Первая, похожая на снег, состоит из отдельных молекул  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , связанных друг с другом лишь межмолекулярными силами. Она довольно легко возгоняется ( $T_{\text{возг.}} 359^\circ\text{C}$ ). При нагревании этой формы до  $400^\circ\text{C}$  в запаянной трубке получается полимерная форма, образованная бесконечными слоями тетраэдров  $\text{PO}_4$  с общими (три из четырех) атомами кислорода. Длительное выдерживание данной формы в запаянной трубке при  $450^\circ\text{C}$  сопровождается ее переходом в другую полимерную форму. Это наиболее устойчивая модификация фосфорного ангидрида.

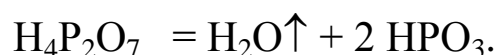
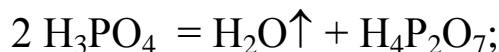
Оксид фосфора (V) чрезвычайно энергично притягивает влагу и поэтому часто применяется в качестве осушителя газов. Вместе с тем  $\text{P}_2\text{O}_5$  во многих случаях отнимает от различных веществ также химически связанную воду, чем пользуются при получении некоторых соединений.

Взаимодействие фосфорного ангидрида с водой идет весьма энергично и сопровождается значительным выделением тепла (до  $192 \text{ кДж/моль}$ ).

Взаимодействие  $\text{P}_2\text{O}_5$  с водой в зависимости от числа присоединенных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию следующих основных гидратных форм:

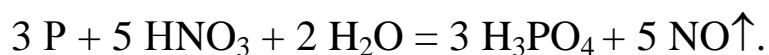


Наиболее богата водой ортокислота, которую обычно называют просто фосфорной. При ее нагревании происходит отщепление воды, причем последовательно образуются пирро- и метаформы:



При действии воды обе кислоты переходят в ортоформу. Однако переходы эти на холоде протекают крайне медленно, поэтому каждая кислота реагирует в свежеприготовленном растворе как индивидуальное вещество.

Наибольшее практическое значение из кислот пятивалентного фосфора имеет ортогидрат ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Получать его удобно окислением фосфора азотной кислотой:



В промышленности  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получают исходя из  $\text{P}_2\text{O}_5$ , образующегося при сжигании фосфора (или его паров) на воздухе.

*Фосфорная кислота* представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. В отличие от многих других производных фосфора, фосфорная кислота не ядовита. Окислительные свойства для нее вовсе не характерны.

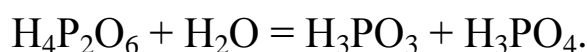
Будучи трехосновной кислотой средней силы ( $K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_3 = 4 \cdot 10^{-13}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  способна образовывать три ряда солей, дигидрофосфаты, гидрофосфаты и фосфаты. Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде, а из гидрофосфатов и фосфатов растворимы лишь немногие, в частности, соли Na. Как правило, фосфаты бесцветны.

При нагревании она активно разъедает стекло и почти все металлы. Наличие у фосфорной кислоты заметных признаков амфотерности выявляется при ее взаимодействии с  $\text{HClO}_4$ . Реакция (в отсутствие воды) идет по уравнению:



Получающееся солеобразное соединение представляет собой бесцветные кристаллы. Подобным же образом взаимодействует  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и с серной кислотой.

При окислении влажного фосфора кислородом наряду с  $\text{P}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  всегда образуется также *фосфорноватая кислота* –  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ . При хранении фосфорноватая кислота постепенно разлагается. В растворах на холоде она довольно устойчива, а нагревание сопровождается ее распадом по схеме:



Фосфорноватая кислота окисляется до фосфорной лишь при действии самых сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$  и т. п.). С другой сто-

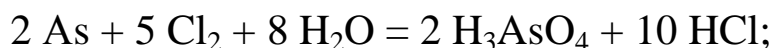
роны, сама она окислителем не является. Все четыре водорода фосфорноватой кислоты могут быть замещены на металл, причем образующиеся соли (*гипофосфаты*), как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде. Хорошо растворяются лишь производные наиболее активных одновалентных металлов. Растворы их вполне устойчивы. Как у самой  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , так и у ее солей сильно выражена склонность к реакциям присоединения.

### *Химические свойства мышьяка, сурьмы и висмута<sup>7</sup>*

На воздухе при обычных условиях Sb не изменяется, а As и Bi слегка окисляются с поверхности. Ни в воде, ни в органических растворителях мышьяк и его аналоги нерастворимы. Со многими металлами они легко дают сплавы.

Обычные формы всех трех элементов характеризуются однотипной слоистой структурой кристаллов. Каждый атом связан с тремя другими того же слоя и имеет трех ближайших соседей в другом слое. Сурьма способна образовывать смешанные кристаллы и с As, и с Bi, но последние не образуют их друг с другом.

В ряду стандартных электродных потенциалов As, Sb и Bi располагаются между водородом и медью. Поэтому водорода из кислот они не вытесняют, но могут быть переведены в раствор действием окислителей, например, по реакциям:



Растворимые производные всех трех элементов ядовиты.

Крепкая серная кислота при нагревании переводит мышьяк в  $\text{As}_2\text{O}_3$ , а сурьму и висмут – в сульфаты  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$ . Разбавленная азотная кислота окисляет их соответственно до  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а концентрированная – до  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Висмут растворяется в разбавленной азотной кислоте с образованием  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , тогда как крепкая кислота его пассивирует.

Растворы щелочей медленно реагируют с мышьяком и сурьмой только в присутствии кислорода.

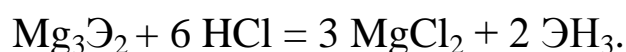
При нагревании на воздухе As, Sb и Bi сгорают с образованием оксидов общей формулы  $\text{E}_2\text{O}_3$ . Легко соединяются они также с гало-

---

<sup>7</sup> Изучается самостоятельно.

генами и серой. Образование определенных соединений с металлами для рассматриваемых элементов менее характерно, чем для азота и фосфора, однако все же известны некоторые аналогичные нитридам и фосфидам арсениды, антимониды и висмутиды, например  $Mg_3As_2$ ,  $Mg_3Sb_2$  и  $Mg_3Bi_2$ .

Действием на них разбавленных кислот могут быть получены аналогичные аммиаку и фосфину мышьяковистый (*арсин*), сурьмянистый (*стибин*) и висмутистый (*висмутин*) водород общей формулы  $ЭН_3$ . Реакции идут по схеме:



Так как соединения эти малоустойчивы, больший или меньший распад их на элементы имеет место уже в момент образования, поэтому они практически всегда выделяются в смеси с водородом.

Арсин и стибин представляют собой бесцветные, очень ядовитые газы с чесночным ( $AsH_3$ ) или похожим на сероводородный ( $SbH_3$ ) запахом. Они довольно хорошо растворимы в воде, но химически с ней не взаимодействуют. Характерные для аммиака реакции присоединения не наблюдаются у арсина и стибина. Оба они являются очень сильными восстановителями, например, при нагревании легко разлагаются на элементы, а будучи подожжены на воздухе, сгорают с образованием воды и соответствующих оксидов.

Оксиды  $As$ ,  $Sb$  и  $Bi$  (III) отвечают общей формуле  $Э_2O_3$ . Они легко образуются при нагревании элементов на воздухе и представляют собой твердые вещества белого ( $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ ) или желтого  $Bi_2O_3$  цвета. Мышьяковистый ангидрид ( $As_2O_3$ ) довольно хорошо растворим в воде, тогда как оба других оксида почти нерастворимы.

Химические свойства гидроксидов  $Э(OH)_3$  по ряду  $As-Sb-Bi$  изменяются весьма закономерно. Все они амфотерны, причем у  $As(OH)_3$  преобладает кислотный характер, у  $Sb(OH)_3$  – основной, а у  $Bi(OH)_3$  кислотная функция выражена столь слабо, что обнаруживается лишь по незначительной растворимости этого гидроксида в крепких растворах сильных щелочей. Таким образом, кислотный характер гидроксидов  $Э(OH)_3$  по ряду  $As-Sb-Bi$  быстро ослабевает.

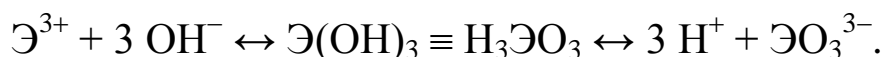
*Мышьяковистая кислота* –  $H_3AsO_3$  – известна лишь в растворе.

*Сурьмянистая кислота* (гидроксид сурьмы)  $H_3SbO_3$  и  $Bi(OH)_3$  представляют собой белые хлопьевидные осадки. Для обоих элементов характерны продукты частичного обезвоживания гидроксидов –

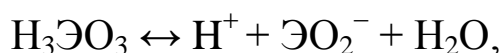


SbO(OH) и BiO(OH). Отвечающие им радикалы – SbO (*антимонил*) и BiO (*висмутил*) часто входят как таковые в состав солей и играют в них роль одновалентных металлов.

Растворенная часть гидроксидов As и Sb способна диссоциировать одновременно по суммарным схемам:

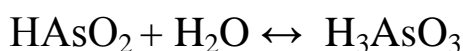


При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево, и образуются соли катионов  $\text{Э}^{3+}$ . При добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получаются соответственно арсениты или антимониты: соли с катионом  $\text{ЭO}_3^{3-}$ . Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по схеме:



причем получают соли метамышьяковистой ( $\text{HAsO}_2$ ) и метасурьмянистой ( $\text{HSbO}_2$ ) кислот. Обе они являются очень слабыми.

В растворе мышьяковистой кислоты равновесие:



сильно смещено влево, то есть мета-форма резко преобладает над ортоформой.

Кислотные свойства  $\text{HAsO}_2$  выражены весьма слабо ( $K = 7 \cdot 10^{-10}$ ), но все же гораздо сильнее основных ( $K = 5 \cdot 10^{-15}$ ), отвечающих диссоциации по схеме:



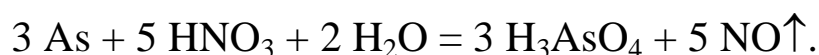
Большинство арсенитов производится от метамышьяковистой кислоты. Так как основные свойства гидроксидов  $\text{Э}(\text{OH})_3$  по ряду As–Sb–Bi усиливаются, по тому же ряду возрастает и устойчивость солей с катионом  $\text{Э}^{3+}$ . В частности, соли кислородсодержащих кислот для  $\text{As}^{3+}$  в свободном состоянии вообще не выделены, для  $\text{Sb}^{3+}$  известны лишь единичные их представители, в то время как бесцветный  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  является наиболее обычным соединением висмута. Растворимые производные  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  легко разлагаются водой с выделением основных солей.

Параллельно с ослаблением кислотных и усилением основных свойств гидроксидов  $\text{Э}(\text{OH})_3$  по ряду As–Sb–Bi ослабляются также и восстановительные свойства, то есть уменьшается тенденция элемен-

тов к переходу в соединения их высшей валентности. Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой среде окисляется уже значительно труднее. Сурьмянистая кислота типичным восстановителем не является, хотя окисление ее в щелочной среде идет довольно легко. Напротив, гидроксид висмута может быть окислен только в сильнощелочной среде и наиболее сильными окислителями.

Высшие оксиды As и Bi – мышьяковистый ангидрид ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) и сурьмяный ангидрид ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) – могут быть получены осторожным нагреванием их гидратов, образующихся при окислении элементарных As и Sb крепкой азотной кислотой. Мышьяковистый ангидрид представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе. Желтый порошок сурьмяного ангидрида очень малорастворим в воде.

Отвечающая  $\text{As}_2\text{O}_5$  мышьяковая кислота ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) может быть получена по реакции:

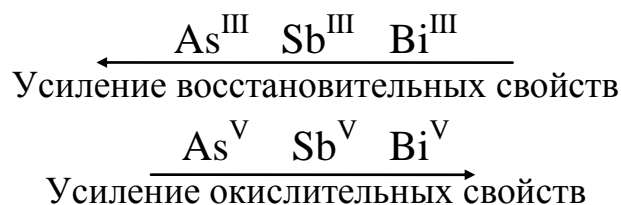


Для мышьяковой кислоты ( $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$ ) очень характерна практически нерастворимая в воде шоколадно-бурая соль серебра. Различием цвета  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  и  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  иногда пользуются для установления валентности находящегося в растворе мышьяка.

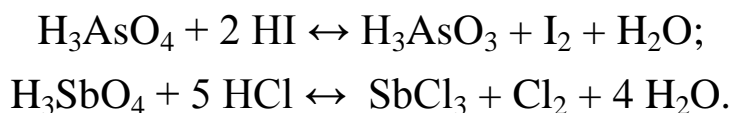
Соли мышьяковой кислоты (*арсенаты*) производятся главным образом от ортогидрата ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) и похожи по свойствам на соответствующие фосфаты. Соли сурьмяной кислоты (*антимонаты*) производятся обычно от гексагидроксурьмяной кислоты –  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , отвечающей гидратированной мета-форме  $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Подобно фосфатам, арсенаты и антимонаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде.

При действии сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$ ) на суспензию гидроксида висмута в концентрированном растворе NaOH или KOH образуются нерастворимые производные пятивалентного висмута, окрашенные в цвета от фиолетового до желтого. Состав их более или менее близок к формулам  $\text{NaBiO}_3$  или  $\text{KBiO}_3$ . Эти *висмутаты* являются чрезвычайно сильными окислителями.

Сравнительная окислительно-восстановительная активность элементов в характерных для них трех- и пятивалентном состояниях может быть выражена следующей схемой:



Окислительные свойства мышьяковой и сурьмяной кислот заметно проявляются лишь в кислой среде, причем первая способна окислить HI до I<sub>2</sub>, а вторая – даже HCl до Cl<sub>2</sub> по обратимым реакциям:



Производные пятивалентного висмута являются окислителями уже не только в кислой, но и в щелочной среде.

### Контрольные вопросы

1. Общая характеристика p-элементов V группы. Нахождение в природе. Получение и применение простых веществ.
2. Характерные степени окисления p-элементов V группы. Их окислительно-восстановительные свойства.
3. Общая характеристика пниктогенидов водорода. Получение. Токсичность. Химические и физические свойства. Взаимодействие с водой и кислотами. Способы получения аммиака в промышленности и в лаборатории. Применение аммиака. Азотные удобрения.
4. Соединения азота с отрицательной степенью окисления. Гидразин. Гидроксиламин. Азотистоводородная кислота. Получение, свойства, применение.
5. Оксиды азота. Получение. Применение. Способы связывания азота в природе и промышленности. Устойчивость, физические и химические свойства.
6. Оксиды фосфора и его аналогов. Получение, устойчивость, применение. Окислительно-восстановительные свойства оксидов фосфора и его аналогов. Взаимодействие с водой, с кислотами, со щелочами.
7. Гидроксиды фосфора и его аналогов. Получение. Структура молекул с позиции МВС. Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств гидроксидов пниктогенов. Применение.
8. Окислительно-восстановительные свойства кислородосодержащих кислот азота и их солей. Механизм действия «царской водки».

9. Окислительно-восстановительные свойства гидроксидов фосфора и его аналогов. Растворимость их солей. Фосфорные удобрения.

10. Поликислоты пниктогенов. Получение полифосфорных кислот, структура их молекул, химические свойства. Аналитические различия орто-, мета- и пирофосфорной кислот.

11. Соединения фосфора с галогенами. Оксогалиты. Получение. Структура молекул. Свойства. Применение. Сульфидные соединения пниктогенов. Получение. Свойства. Применение.

## 5.5. Элементы IV A группы.

### Подгруппа углерода

IV A группа является «особенной» группой периодической системы. Она делит периодическую таблицу на две части, создавая так называемую границу Цинтля. Все элементы, расположенные до границы Цинтля проявляют металлические свойства, а после границы в главных подгруппах располагаются неметаллы. В подгруппу IV A входят углерод C (от лат. carbo – уголь), кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Два первых элемента проявляют свойства типичных неметаллов, а олово и свинец являются металлами.

### Строение атомов

Атомы этих элементов имеют однотипную электронную конфигурацию внешней оболочки  $ns^2np^2$ . Основные характеристики атомов указаны в табл. 11.

Таблица 11

### Свойства атомов элементов подгруппы углерода

Элемент	Атомный радиус, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Энергия сродства к электрону, кДж/моль	Электроотрицательность
C	0,077	1086	122	2,55
Si	0,117	786	134	1,90
Ge	0,122	760	116	2,01
Sn	0,140	707	116	1,96
Pb	0,146	715	35	2,33

С увеличением порядкового номера названных элементов возрастают их атомные радиусы, уменьшается энергия ионизации ато-

мов, усиливаются металлические свойства. По химическим свойствам углерод и кремний являются неметаллами, германий – полуметаллом, олово и свинец – металлами.

Максимальная валентность этих элементов, как по отдаче, так и по присоединению электронов, равна четырем. Для С, Si, Ge наиболее характерна степень окисления +4, для свинца +2.

В атоме углерода число валентных электронов равно числу валентных орбиталей и связь С-С оказывается прочной. Удвоенные и утроенные значения энергии одинарных  $E(C-C)$   $\sigma$ -связей существенно превышают энергии двойных  $E(C=C)$  и тройных  $E(C\equiv C)$  ( $\sigma+\pi$ )-связей (табл. 12). По этой причине углерод склонен к образованию гомоатомных цепных, линейных, разветвленных и циклических молекул. Образование цепей наблюдается и в соединениях Si, Ge, Sn, Pb, однако с ростом атомного радиуса прочность связи Э-Э и длина цепей  $E_n$  уменьшаются.

*Таблица 12*

### Энергии (кДж/моль) связи Э-Х элементов IVA группы

Связь	C	Si	Ge	Sn
Э-Э	347	205	188	151
Э=Э	611	310	270	190
Э≡Э	841	–	–	–
Э-H	411	323	285	251
Э-O	359,3	445,1	–	–
Э-F	490	598	473	–
Э-Cl	326	402	339	314
Э-Br	272	331	280	268

Для углерода наиболее характерно состояние с 4  $sp^3$ -гибридными орбиталями. В таком состоянии его координационное число равно четырем. Повышение координационного числа других элементов IVA группы объясняется возрастанием атомного радиуса, а также некоторым участием d-орбиталей в образовании химических связей.

### *Физические свойства*

Углерод образует несколько аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин, фуллерены. Наиболее термодинамически стабильным является графит.

Графит представляет собой серую, имеющую металлический блеск и жирную на ощупь массу. Он очень мягок, легко царапается ногтем и при трении оставляет серые полосы на бумаге. Кристалл графита (рис. 5) построен из плоских углеродных атомов, располагающихся точно друг над другом через один. Каждый атом углерода в плоскости сетки соединен ковалентными связями с тремя другими посредством  $sp^2$ -гибридных орбиталей. Расстояние между отдельными слоями велико, и связь между ними образована при перекрывании  $p_z$ -орбиталей перпендикулярно слою. Внешне это выражается в легкой расщепляемости графита по плоскостям спаянности кристалла на отдельные тонкие пласти («чешуйки»).

Графит хорошо проводит тепло и обладает близкой к металлам электропроводностью.

Слоистое строение графита определяет анизотропию его свойств. Например, вдоль слоя электропроводность в 5000 раз больше, чем в поперечном направлении.

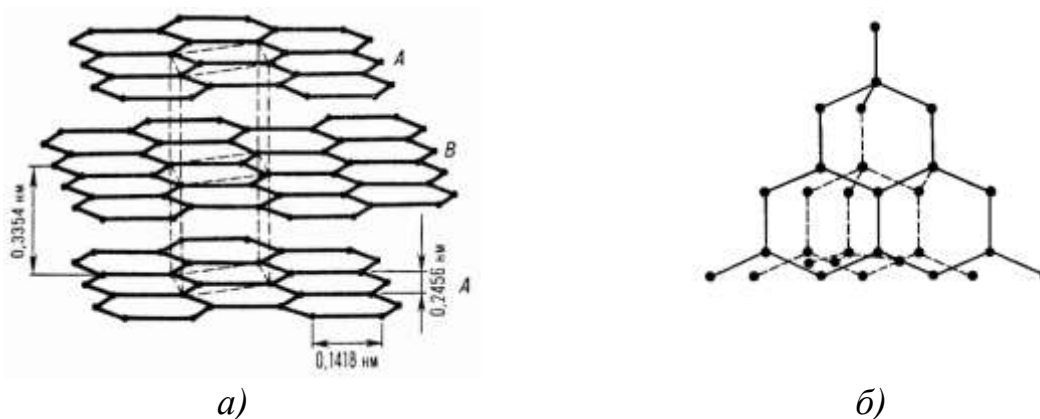


Рис. 5. Кристаллические решетки: а – графит; б – алмаз

Структуру алмаза (рис. 5) можно представить в виде тетраэдров, с атомом углерода в центре, которые повторяются в бесконечности в трех измерениях. Каждый атом углерода, находящийся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, соединен равноценными ковалентными  $\sigma$ -связями с четырьмя соседними атомами. Благодаря симметричному распределению электронной плотности каркасная атомная структура алмаза отличается чрезвычайной энергетической устойчивостью. Из-за различного кристаллического строения графит и алмаз резко отличаются по свойствам (табл. 13). Плотность алмаза значительно превышает плотность графита. По твердости графит относится к самым мягким

веществам, тогда как алмаз выступает в роли эталона максимальной твердости (10 баллов по шкале Мооса<sup>8</sup>).

Несмотря на свою твердость, алмаз хрупок и легко раскалывается от удара. Он хорошо проводит тепло, но практически не проводит электрический ток. Наиболее чистые алмазы бесцветны и прозрачны.

Таблица 13

### Физические свойства простых веществ элементов IVA группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энергия атомизации, кДж/моль	710 (алмаз) 715 (графит)	452	372	301	197
T <sub>пл.</sub> °C	3827 (алмаз)	1423	945	232	327
T <sub>кип.</sub> °C	4827	3300	2850	2623	1744
Плотность, г/см <sup>3</sup> (при 20 °C)	3,51 (алмаз) 2,27 (графит)	2,53	5,32	5,77 (α) 7,26 (β)	11,34

В 1985 году была открыта совершенно новая форма углерода – фуллерен, принципиально отличающаяся и от графита, и от алмаза. В противоположность двум последним, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, третья форма чистого углерода является молекулярной. Отдельные частицы (фуллерены), из которых построено это вещество, представляют собой замкнутую поверхность сферы (или сфероида), составленную из атомов углерода (рис. 6).

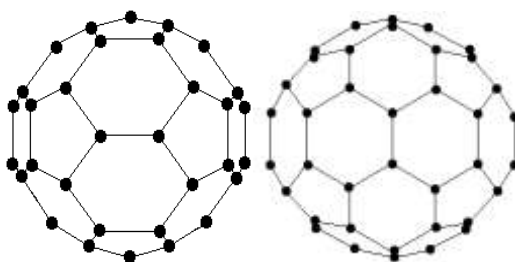


Рис. 6. Молекулы C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.

<sup>8</sup> Шкала Мооса – минералогическая шкала твердости. Предложена в 1811 г. немецким минералогом Фридрихом Моосом. Значения шкалы от 1 до 10 соответствуют 10 достаточно распространенным минералам от талька до алмаза. Твердость минерала измеряется путем поиска самого твердого эталонного минерала, который он может поцарапать; и самого мягкого эталонного минерала, который царапает данный минерал.

Для молекулы  $C_{60}$  сфера состоит из 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Кроме того, были получены фуллерены  $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{84}$  и т. п., имеющие форму сфероида.

Четвертая модификация углерода – карбин. Это линейная форма полимеров типа  $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$  – полиинов и  $(=C=C=)_n$  – кумуленов.

Из ацетилена, был получен продукт, содержащий до 99,9% углерода и представляющий трехфазную систему, в которой кристаллы полиина и кумулена сочетаются с аморфным углеродом. Он черного цвета, имеет плотность около  $2,0 \text{ г/см}^3$ , ни в чем не растворяется, обладает свойствами полупроводника и переходит в графит при температуре выше  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В аморфных формах углерода – угле, саже, стеклоуглероде – присутствуют атомы углерода в различных гибридных состояниях. Аморфный углерод по свойствам довольно близок к графиту. Плотность его колеблется в пределах  $1,8-2,1 \text{ г/см}^3$ . У некоторых разновидностей аморфного углерода очень сильно выражена способность к адсорбции газов, паров и растворенных веществ.

Компактный кремний – твердое вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском. Кристаллическая решетка устойчивой модификации кубическая гранецентрированная типа алмаза, при высоких давлениях существуют другие полиморфные модификации. При кристаллизации из газовой фазы на поверхностях с температурой ниже  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  образуется аморфный кремний. При обычных условиях кремний хрупок, при температуре выше  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  становится пластичным. Кремний прозрачен для инфракрасного излучения, полупроводник. Физические свойства кремния зависят от природы и концентрации присутствующих примесей и структурных дефектов.

Германий образует хрупкие блестящие серебристо-белые кристаллы со структурой типа алмаза. Он полупроводник, температура плавления Ge ниже, чем у кремния.

Олово имеет две модификации. При комнатной температуре устойчиво белое тетрагональное  $\beta$ -олово, которое при понижении температуры превращается в  $\alpha$ -олово с кубической алмазоподобной структурой и свойствами полупроводника. При переходе  $\beta$ - в  $\alpha$ -Sn<sup>9</sup> объем увеличивается на 26 % (см. плотность в табл. 13).

---

<sup>9</sup>Быстрый переход  $\beta$ - в  $\alpha$ -Sn получил название «оловянная чума», так как оловянные изделия на морозе рассыпаются в порошок.



Олово – пластичный металл. Но олову свойственна и хрупкость. Это приводит к еще одному интересному явлению. Так, если сгибать оловянный пруток, можно услышать своеобразный скрип – «оловянный крик». Причиной его есть взаимное трение кристалликов олова.

Свинец – мягкий, пластичный, легкоплавкий сине-серый металл.

### *Нахождение в природе*

Углерод находится в природе в виде стабильных изотопов  $^{12}\text{C}$  (99,89 %),  $^{13}\text{C}$  (1,11 %) и радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$ , образующегося в верхних слоях атмосферы при взаимодействии атомов азота с нейтронами космического излучения<sup>10</sup>.

Кларк углерода 0,15 мас.%. В природе углерод встречается в виде простых веществ (графит, алмаз, фуллерены), оксидов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , карбонатов  $\text{CaCO}_3$  (мрамор),  $\text{MgCO}_3$  (магнезит),  $\text{FeCO}_3$ , (сидерит), ископаемого топлива (уголь, нефть, газ). Графит встречается в осадочных силикатных породах (кварц, слюды). Алмазы находятся в кимберлитовых породах древних вулканических трубок (Южная Африка, Якутия, Архангельск). Природные фуллерены обнаружены в Австралии, Новой Зеландии, США и России, а карбин найден в метеоритах. Доля углерода в живых организмах значительно выше, чем в среднем в неживой природе. В организме человека массой 70 кг содержится 16 кг углерода, что соответствует 22,9 мас.%, а в древесине содержание углерода достигает 40 %.

Кремний – второй после кислорода по распространенности в земной коре элемент (27,6 % по массе). В свободном состоянии в природе не встречается, находится преимущественно в виде  $\text{SiO}_2$  или силикатов. В виде  $\text{SiO}_2$  кремний входят в состав растительных и животных организмов. Состоит из трех стабильных изотопов  $^{28}\text{Si}$  (92,27 %),  $^{29}\text{Si}$  (4,68 %) и  $^{30}\text{Si}$  (3,05 %).

Германий и олово близки по распространенности в земной коре. Они занимают 48-е и 53-е место ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  мас.%, соответственно). Однако если олово встречается главным образом в виде минерала касситерита  $\text{SnO}_2$ , то германий преимущественно рассеян, сопутствует сульфидным рудам, силикатам. Довольно много германия (до 1%) содержится в некоторых сортах каменного и бурого угля.

---

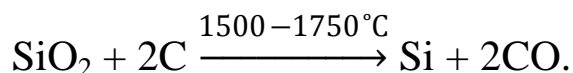
<sup>10</sup> По содержанию изотопа  $^{14}\text{C}$  (период полураспада 5715 лет) в растительных и животных остатках определяют их возраст.

Кларк свинца  $1,3 \cdot 10^{-4}$  мас.% состоит из четырех стабильных изотопов  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  и  $^{204}\text{Pb}$ . Три первых изотопа образовались как конечные продукты радиоактивного распада природных урана и тория. Основная свинцовая руда – галенит  $\text{PbS}$ .

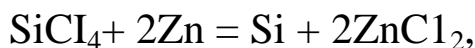
### *Получение*

Углерод получают термическим или термоокислительным разложением жидких или газообразных углеводородов.

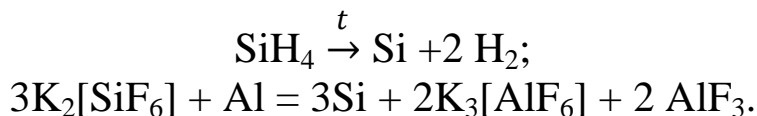
Кремний технический (чистота 93–99 %) получают восстановлением кварца углем или металлами:



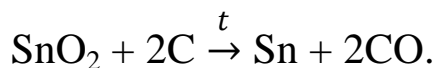
Кристаллы высокой степени чистоты образуются при восстановлении паров тетрахлорида кремния цинком или водородом:



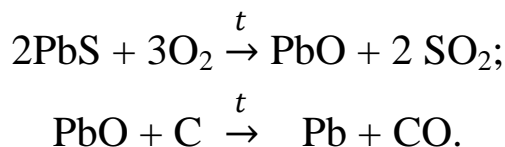
а также при термическом разложении силана или восстановлением гексафторосиликата калия:



Для получения олова касситерит восстанавливают углем:



Свинец выделяют из галенита путем его обжига с последующим восстановлением оксида углерода:

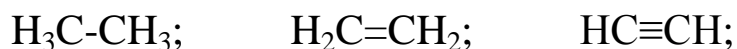


Полученный металл очищают электролитическим рафинированием.

### *Химические свойства углерода и его соединений*

Углерод – особый элемент. Ни один другой химический элемент не способен образовывать такое многообразие соединений. Причина в том, что атомы углерода способны:

- 1) соединяться друг с другом в цепи различного строения: открытые (неразветвленные, разветвленные), замкнутые;
- 2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи:



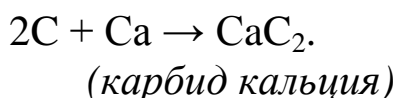
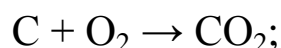
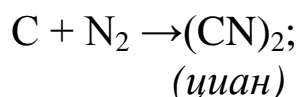
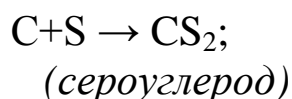
3) образовывать прочные связи почти с любым другим элементом. Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

1. Наличие на внешнем энергетическом уровне (2s и 2p) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов).

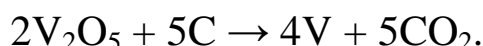
2. Малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Вследствие этого углерод образует главным образом ковалентные, а не ионные связи, и проявляет валентность 4.

В обычных условиях углерод весьма инертен. При комнатной температуре вступает во взаимодействие лишь со фтором. Но при достаточно высоких температурах он становится химически активным по отношению к большинству металлов и многим неметаллам. При нагревании реагирует с серой, азотом, кислородом:



Углерод восстанавливает металлы из их оксидов:

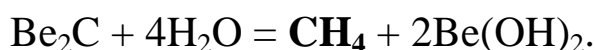


Углерод с водородом образует огромное количество соединений – углеводородов, которые изучаются в курсе органической химии.

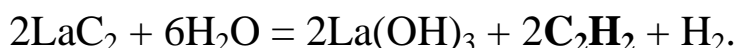
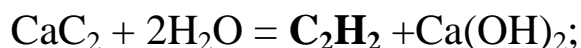
Соединения углерода с металлами называются *карбидами*. Их состав не подчиняется простым правилам валентности (валентность и степень окисления углерода не равны), а химическая связь изменяет-

ся от ионной и ковалентной до типично металлической. По отношению к воде и разбавленным кислотам карбиды распадаются на две большие группы: разлагаемые этими веществами и не разлагаемые ими. Карбиды первой группы в зависимости от химической природы летучих продуктов их разложения можно в свою очередь подразделить на:

- *Метаниды*, которые формально являются продуктами замещения водорода в метане (CH<sub>4</sub>) на металл, например Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Be<sub>2</sub>C. При их гидролизе образуется метан:



- *Ацетилениды* – продукты замещения водорода ацетилена. Их образуют главным образом наиболее активные металлы. Общая формула карбидов этой подгруппы имеет вид M<sub>2</sub>C<sub>2</sub> для одновалентного металла, MC<sub>2</sub> – для двухвалентного и M<sub>2</sub>C<sub>6</sub> – для трехвалентного. При их гидролизе образуется ацетилен:



- *Карбиды*, при гидролизе которых образуется смесь ацетилацетилена (CH<sub>3</sub>-C≡CH) и аллена (CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>). К ним относятся карбид лития Li<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и карбид магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

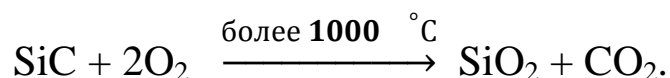
Вторая группа карбидов представляет собой соединения с металлической связью. Это соединения углерода с d-металлами. Они устойчивы к воде, кислотам и к другим химическим воздействиям и нагреванию. Все они могут быть, однако, разрушены сплавлением со щелочами при доступе воздуха:



Некоторые карбиды этой группы проводят электрический ток, например, Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>3</sub>C, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, TcC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, MoC, Mo<sub>2</sub>C, WC, W<sub>2</sub>C, VC, NbC, Nb<sub>2</sub>C, TaC, Ta<sub>2</sub>C. Многие соединения этого типа принадлежат к наиболее тугоплавким из всех известных веществ.

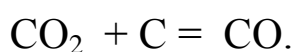
Примером карбида с ковалентной связью является *карборунд* – карбид кремния (SiC), имеющий структуру типа алмаза. Это очень твердое, тугоплавкое, химически стойкое по отношению к кислотам

вещество. Кислородом SiC окисляется только при температурах выше 1000 °C:



Углерод образует два устойчивых оксида: оксид углерода (II) CO и оксид углерода (IV) CO<sub>2</sub>, а так же неустойчивые оксиды C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.

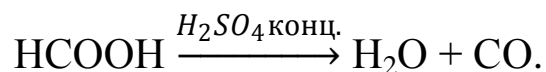
*Оксид углерода (II)* (монооксид или угарный газ) CO образуется при сгорании углерода в недостатке кислорода. Чаще всего он получается в результате взаимодействия углекислого газа с раскаленным углем:



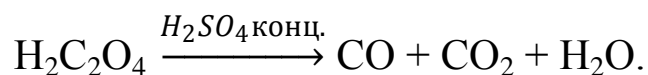
Монооксид углерода представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Не реагирует CO также со щелочами и кислотами. Он очень ядовит.

В молекуле CO имеется тройная связь. Тройная связь C≡O прочнее, чем связь N≡N в изоэлектронной молекуле N<sub>2</sub>.

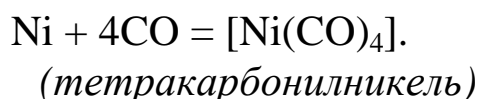
Небольшие количества CO удобно получать разложением муравьиной кислоты:



Удобным методом лабораторного получения CO служит нагревание с концентрированной серной кислотой щавелевой кислоты или железосинеродистого калия:



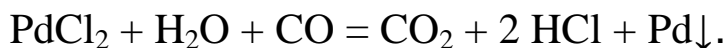
С химической стороны оксид углерода (II) характеризуется главным образом склонностью к реакциям присоединения и восстановительными свойствами. Однако обе эти тенденции обычно проявляются лишь при повышенных температурах. В этих условиях CO соединяется с кислородом, хлором, серой, некоторыми металлами:



Оксид углерода (II) при нагревании восстанавливает до металлов многие оксиды и соли. Это свойство CO широко используется в металлургии для получения металлов:



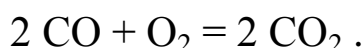
Легко идущее в растворе восстановление хлористого палладия служит наиболее часто применяемой реакцией обнаружения монооксида углерода в смеси газов:



Даже небольшие количества CO легко обнаруживаются по легкому окрашиванию раствора вследствие выделения мелко раздробленного металлического палладия.

Окисление CO в растворе часто идет с заметной скоростью лишь в присутствии катализатора.

На воздухе CO загорается при температуре около 700 °C и сгорает синим пламенем до CO<sub>2</sub>:



Сопровождающее эту реакцию значительное выделение тепла делает монооксид углерода ценным газообразным топливом. Пламя CO может иметь температуру до 2100 °C.

Сгорание толстых слоев угля в печах идет в три стадии:

- 1)  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ;
- 2)  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ;
- 3)  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ .

При преждевременном закрытии трубы в печи создается недостаток кислорода, что может вызвать распространение CO и привести к отравлениям (угар).

*Оксид углерода (IV) CO<sub>2</sub>* (диоксид или углекислый газ) – бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом. Под давлением около 60 атм он сжижается уже при обычных температурах в бесцветную жидкость. При сильном охлаждении он застывает в белую снегообразную массу, под обычным давлением возгоняется при температуре –78 °C. Предварительно спрессованный твердый CO<sub>2</sub> испа-

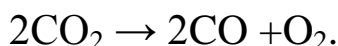
ряется довольно медленно, причем окружающее пространство сильно охлаждается. На этом основано его применение в качестве «сухого льда». Атмосфера Земли содержит в среднем 0,03 об% CO<sub>2</sub>.

В лабораторных условиях CO<sub>2</sub> удобно получать действием соляной кислоты на известняк или мрамор:

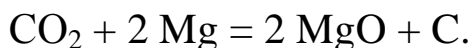


Молекула O=C=O линейна.

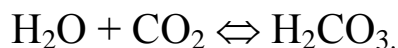
При температуре более 2000 °С углекислый газ частично разлагается:



Углекислый газ не поддерживает горения обычных видов топлива. Горят в углекислом газе лишь такие вещества, сродство которых к кислороду значительно больше, чем у углерода. Примером может служить металлический магний, загорающийся в углекислом газе при температуре около 600 °С и сгорающий по уравнению:



В воде CO<sub>2</sub> растворим хорошо (приблизительно 1:1 по объему). При растворении углекислого газа происходит его частичное взаимодействие с водой, ведущее к образованию угольной кислоты:



Угольная кислота очень слабая ( $K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$ ) и лишь незначительно распадается на ионы H<sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а дальнейшая ее диссоциация с образованием ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> сама по себе почти не идет.

При нагревании CO<sub>2</sub> улетучивается и равновесие смещается влево, напротив, при прибавлении щелочи происходит связывание ионов водорода и смещение равновесия вправо.

Будучи двухосновной кислотой, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> дает два ряда солей: средние и кислые. Первые называются *карбонатами*, вторые *гидрокарбонатами* или бикарбонатами<sup>11</sup>.

Подобно самим анионам угольной кислоты, большинство ее солей бесцветно.

---

<sup>11</sup> Устаревшее название.

Из карбонатов наиболее обычных катионов растворимы только соли натрия, калия и аммония. В результате значительного гидролиза их растворы имеют щелочную реакцию.

Карбонаты натрия и калия плавятся без разложения, а большинство остальных карбонатов при прокаливании разлагаются на углекислый газ и оксид соответствующего металла:



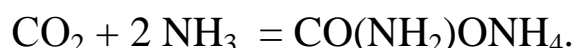
Под действием сильных кислот все карбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, воды и углекислого газа:



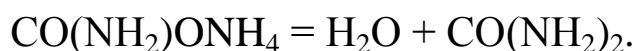
Наиболее практически важны карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (техническая сода), карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ) и карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  (мел, мрамор, известняк).

В противоположность большинству карбонатов, все бикарбонаты в воде растворимы. Наиболее важной кислой солью угольной кислоты является гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$  («двууглекислая» или «питьевая» сода). Гидролиз ее при обычных условиях незначителен (реакция раствора на лакмус почти нейтральна). При нагревании он заметно увеличивается, а около  $60^\circ\text{C}$  углекислый газ начинает частично выделяться из раствора.

Углекислый газ способен присоединять аммиак при обычных условиях с образованием *карбамината* аммония:



Эта нестойкая соль неизвестной в свободном состоянии *аминоугольной* кислоты при нагревании до  $190^\circ\text{C}$  под давлением около 200 атм отщепляет молекулу воды и переходит в *карбамид*:

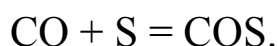


*Карбамид* (иначе *мочевина*) представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. В расплавленном состоянии он является хорошим растворителем многих неорганических веществ, а с солями ряда металлов способен образовывать комплексные соединения.

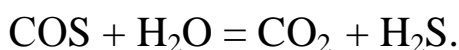


*Оксид углерода (III)*  $C_3O_2$  может быть получен отнятием воды от малоновой кислоты  $CH_2(COOH)_2$  при помощи  $P_2O_5$ . Это бесцветный газ с резким запахом. Строение его молекулы отвечает линейной структуре  $O=C=C=C=O$ . При нагревании  $C_3O_2$  легко полимеризуется с образованием красного полимера и почти так же легко разлагается на  $CO_2$  и  $C_2$  (с дальнейшим переходом молекул углерода в графит). На воздухе он горит синим пламенем с выделением копоти, а при взаимодействии с водой дает малоновую кислоту.

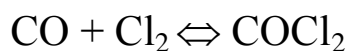
*Тиооксид углерода*  $COS$  ( $O=C=S$ ) образуется при взаимодействии  $CO$  с серой по реакции:



Тиооксид углерода представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ. В воде он довольно хорошо растворим и постепенно гидролизуется по схеме:



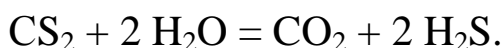
*Дихлорокарбонил или фосген*  $COCl_2$  – бесцветный газ, очень ядовит, имеет характерный запах, малорастворим в воде. Образуется при взаимодействии  $CO$  с хлором в присутствии катализатора:



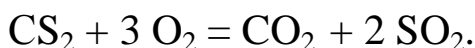
*Сероуглерод.* В технике сероуглерод ( $CS_2$ ) получают пропусканьем паров серы сквозь слой раскаленного угля:



Чистый сероуглерод представляет собой летучую бесцветную жидкость с довольно приятным запахом, но обычно он содержит незначительные примеси продуктов частичного разложения, сообщающие ему желтый цвет и отвратительный запах. Растворимость сероуглерода в воде составляет всего 0,15 вес. %. Гидролиз его протекает при температуре выше  $150^\circ C$ :



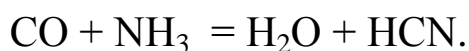
Пары его ядовиты и очень легко воспламеняются. Сгорание их идет по уравнению:



При взаимодействии  $\text{CS}_2$  с крепким раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  образуется  $\text{Na}_2\text{CS}_3$  – соль *тиоугольной* кислоты  $\text{H}_2\text{CS}_3$ . *Тиокарбонаты* наиболее активных металлов (а также  $\text{NH}_4^+$ ) устойчивы, тогда как производные остальных более или менее легко разлагаются. В твердом виде большинство солей  $\text{H}_2\text{CS}_3$  желтого цвета, а растворы их обычно имеют красную окраску.

Свободная тиоугольная кислота может быть получена действием сильных кислот на крепкие растворы ее солей: в начале происходит переход от красного цвета к желтому, а затем в виде маслянистой жидкости частично выделяется тиоугольная кислота. Она постепенно разлагается на  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , но все же она несравненно устойчивее угольной кислоты. Ее кислотные свойства также выражены гораздо более сильно.

*Синильная кислота и цианиды.* Реакция соединения углерода с азотом сильно эндотермичная и частично протекает только при очень высоких температурах. Из простейших азотистых производных углерода наиболее важен *цианистый водород* ( $\text{HCN}$ ). Он может быть получен из  $\text{CO}$  и аммиака в присутствии  $\text{ThO}_2$  (как катализатора) при температуре около  $500\text{ }^\circ\text{C}$ :



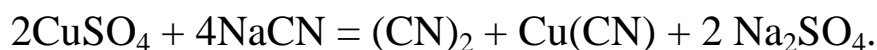
Цианистый водород представляет собой очень летучую бесцветную жидкость со слабым своеобразным запахом и вкусом (горького миндаля).

С водой  $\text{HCN}$  смешивается в любых соотношениях, образуя цианистоводородную (синильную) кислоту. Ее кислотные свойства выражены крайне слабо, поэтому она легко выделяется из своих солей (цианидов) действием более сильных кислот.

Синильная кислота и ее соли чрезвычайно ядовиты. Подобно самому иону  $\text{CN}^-$ , большинство цианидов бесцветно. Производные наиболее активных металлов хорошо растворимы в воде. Цианиды менее активных металлов, как правило, малорастворимы.

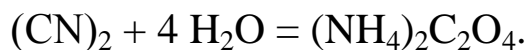
*Циан (дициан)*  $(\text{CN})_2$  – бесцветный ядовитый газ. Следы дициана всегда содержатся в табачном дыме. Образование его из элементов связано с поглощением тепла и частично происходит при горении электрической дуги в атмосфере азота.

В лаборатории получают действием цианида натрия на горячий раствор медного купороса:



Если циан поджечь, он с большим выделением тепла сгорает пурпурным пламенем до  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Сжиганием дициана в кислороде может быть получено пламя с температурой до  $4500\text{ }^\circ\text{C}$ , а в атмосфере озона – до  $5000\text{ }^\circ\text{C}$ .

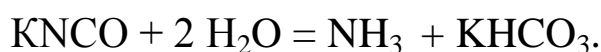
В воде дициан хорошо растворим и постепенно разлагается ею с образованием оксалата аммония:



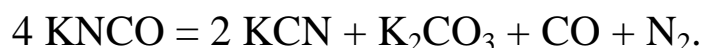
Взаимодействие дициана со щелочами протекает аналогично подобным же реакциям свободных галогенидов<sup>12</sup> – с одновременным образованием солей синильной и *циановой* ( $\text{HNCO}$ ) кислот:



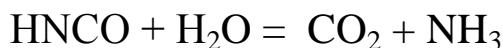
*Цианаты* могут быть получены также осторожным окислением цианидов, в частности путем сплавления их с оксидом свинца. Цианат калия образуется и при нагревании  $\text{KCN}$  на воздухе. Соль эта легко растворима в воде, причем постепенно разлагается ею по схеме:



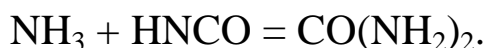
Термическое разложение цианата калия идет, в основном по уравнению:



В разбавленном водном растворе циановая кислота быстро гидролизуется по схеме:



с последующим образованием мочевины:



Тот же элементарный состав, что и циановая, имеет *гремучая* кислота. Ее формула  $\text{H}-\text{C}=\text{N}=\text{O}$ .

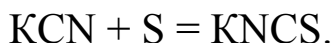
---

<sup>12</sup> Из-за сходства свойств дициана с галогенами его называют псевдогалоген. Ион  $\text{CN}^-$ , а так же ионы цианат ( $\text{OCN}^-$ ) и тиоцианат ( $\text{SCN}^-$ ) называют псевдогалогенид-ионами.

Обе кислоты – и циановая и гремучая (соли последней носят название фульминатов) – в свободном состоянии неустойчивы, легко разлагаются при нагревании и при ударе, часто со взрывом:



Кипячение раствора цианистого калия с серой приводит к образованию соли *роданистоводородной* или *тиоциановодородной* кислоты ( $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ):



Свободная HNCS бесцветна и устойчива лишь при очень низких температурах или в разбавленном водном растворе (ниже 5 %). В растворе диссоциирована довольно сильно. Большинство ее солей (называемых роданидами) бесцветны, хорошо растворимы в воде и при обычных условиях устойчивы. Роданиды не ядовиты.

### ***Химические свойства кремния и его соединений***

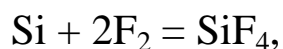
Увеличение радиуса атома кремния по сравнению с углеродом приводит к снижению прочности связей Si-Si. Для кремния менее характерно образование кратных связей (см. табл. 12). Поэтому в отличие от углерода кремний не образует устойчивых цепей из многих атомов. Связь Si-O напротив прочнее связи C-O в 2,5 раза, поэтому для кремния характерны прочные кислородсодержащие соединения. В своих соединениях кремний проявляет степени окисления +4 и -4. Степень окисления +2 для него малохарактерна.

Химическая активность кремния сильно зависит от температуры и состояния поверхности. При низких температурах кремний химически инертен, при нагревании его реакционная способность резко возрастает. Аморфный Si более активен, чем кристаллический, особенно активен расплавленный кремний.

Благодаря образующейся на поверхности защитной оксидной пленке кремний устойчив на воздухе даже при повышенных температурах.

Окисляется  $\text{O}_2$  при температуре выше  $400^\circ\text{C}$  до  $\text{SiO}_2$ .

Кремний взаимодействует с фтором и сухим фтороводородом даже на холоде:

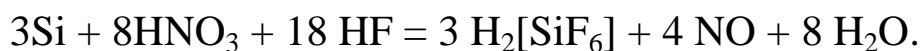


с остальными галогенами реакция идет при нагревании, и образуются галогениды состава  $\text{SiX}_4$  или  $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ .

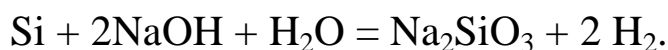
С парами серы при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  дает дисульфид  $\text{SiS}_2$ , который при температуре выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  переходит в моносульфид  $\text{SiS}$ ; аналогичные, хотя и менее прочные соединения, образует с  $\text{Te}$  и  $\text{Se}$ .

С азотом при температуре выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  кремний образует кремния нитрид  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , с фосфором – фосфид  $\text{SiP}$ , с мышьяком – арсениды  $\text{SiAs}_2$  и  $\text{SiAs}$ , с углеродом – кремния карбид  $\text{SiC}$ , с бором – термически и химически стойкие бориды  $\text{SiB}_3$ ,  $\text{SiB}_6$  и  $\text{SiB}_{12}$ . С большинством металлов дает тугоплавкие высокотвердые силициды.

Стоек  $\text{Si}$  к действию кислот, взаимодействует только со смесью  $\text{HNO}_3$  и фтористоводородной кислоты:



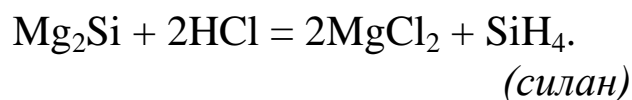
С растворами щелочей  $\text{Si}$  реагирует энергично без нагревания:



Степень окисления  $-4$  кремний проявляет в соединениях с металлами – *силицидах*. Силициды активных металлов – это ионно-ковалентные соединения. Силициды  $d$ -элементов – соединения переменного состава, металлиды, тугоплавкие, твердые, кислотоупорные.

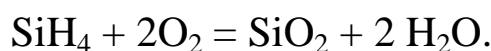
В соединениях с неметаллами кремний проявляет положительные степени окисления.

С водородом кремний непосредственно не реагирует, поэтому *полисиланы*  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  получают косвенным путем разложения силицидов:

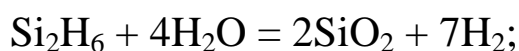


Получены полисиланы до соединения состава  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ . Все они имеют очень неприятный запах, токсичны, по сравнению с углеводородами имеют более высокие  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{пл}}$ , менее термически стойкие.

Силан и его гомологи легко окисляются кислородом воздуха:



В воде и растворах щелочей легко гидролизуются  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ :



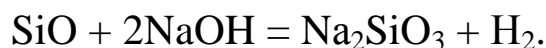
Силаны взаимодействуют с галогенами, образуя галогеносиланы:



*Оксиды кремния.* Кремний, как и углерод, образует монооксид SiO и диоксид SiO<sub>2</sub>. Однако на этом сходство заканчивается. Оба соединения в отличие от оксидов углерода представляют собой тугоплавкие твердые вещества с каркасной структурой.

Пары *монооксида* SiO образуются при нагревании кремнезема с кремнием при 1300 °С и конденсируются в черно-коричневый порошок, на воздухе медленно окисляющийся до SiO<sub>2</sub>.

Твердый SiO обладает значительной химической стойкостью, он практически не растворяется в кислотах, кроме HF, однако легко растворим в щелочах, при этом кремний окисляется до четырехвалентного:



Монооксид кремния обладает хорошими диэлектрическими характеристиками и механической прочностью, поэтому применяется для создания изолирующих и защитных слоев в полупроводниковых устройствах.

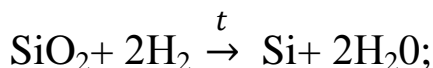
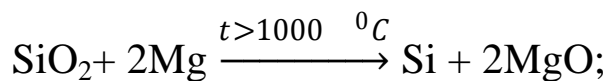
Оксид SiO является сильным восстановителем, например:



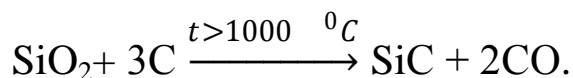
*Диоксид кремния* SiO<sub>2</sub> широко распространен в природе. Он является главной составной частью кварцевого песка, присутствует в гранитах и песчаниках, а также встречается в виде горного хрусталя и ряда окрашенных форм – фиолетового аметиста, розового кварца, темно-коричневого мориона и др.

При обычном давлении и температуре существуют три кристаллические модификации диоксида кремния SiO<sub>2</sub>: кварц, тридимит и кристобалит, устойчивые в определенной области температуры. Они построены из тетраэдров SiO<sub>4</sub>, соединенных с соседними тетраэдрами всеми четырьмя атомами кислорода в трехмерные решетки. Взаимное расположение связанных тетраэдров SiO<sub>4</sub> в кристаллических модификациях SiO<sub>2</sub> различное. Взаимные переходы между различными модификациями SiO<sub>2</sub> требуют разрыва связей Si-O-Si и их перестройки в пространстве, из-за чего такие превращения протекают медленно даже при высоких температурах.

Химические свойства различных модификаций сходны между собой. При высокотемпературном восстановлении  $\text{SiO}_2$  простыми веществами (металлами, углеродом, водородом) образуется кремний:



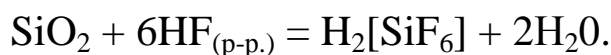
при избытке восстановителя образуются силициды:



Оксид кремния (IV) проявляет кислотные свойства при взаимодействии с растворами и расплавами щелочей, с основными оксидами и карбонатами:



Все формы  $\text{SiO}_2$  химически устойчивы к воздействию кислот, но растворяются в плавиковой кислоте с образованием комплексной гексафторокремниевой кислоты  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ :



$\text{SiO}_2$  – ангидрид *кремниевых кислот*, простейшая из которых, ортокремниевая  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , не выделена, так как при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Она относится к слабым кислотам, что подтверждается щелочной реакцией растворов *силикатов* щелочных металлов из-за их гидролиза. В водных растворах доказано присутствие кремниевых кислот концентрацией от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  до  $20 \cdot 10^{-4}$  моль/л: *ортокремниевой*  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *пирокремниевой*  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ), *метакремниевой*  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и *дикремниевой*  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Структурные формулы их приведены на рисунке 7.

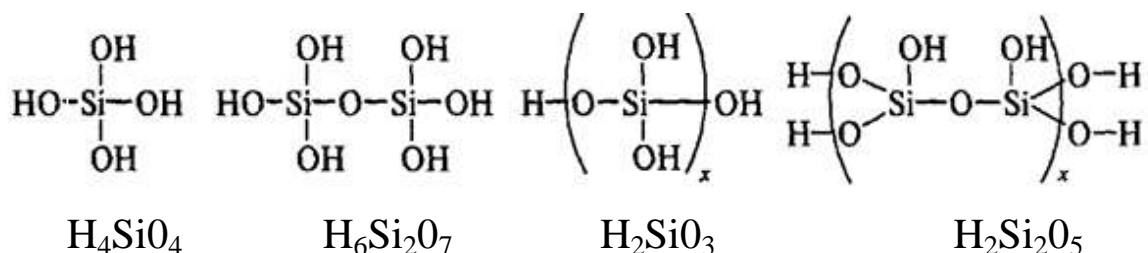
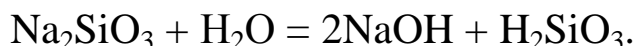


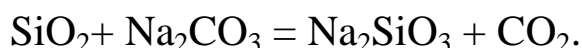
Рис. 7. Структурные формулы кремниевых кислот

В воде растворимы только силикаты щелочных металлов и аммония. В растворе они гидролизуются. Процесс формально описывается реакцией:



Фактически в растворе присутствует смесь полисиликатов. При подкислении полисиликатные анионы образуют коллоидные растворы или золи, которые при нагревании, старении или изменении рН могут превращаться в студенистые осадки (гели) поликремниевых кислот  $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$  переменного состава. При их частичной дегидратации образуются *силикагели* – материалы с пористым строением и сильно развитой внутренней поверхностью пор. Силикагели используются как селективные адсорбенты, хроматографические носители, водопоглотители.

Метасиликат натрия получают управлением  $\text{SiO}_2$  с содой:

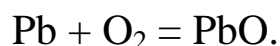
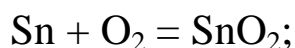
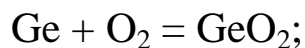


Он представляет собой кристаллический порошок, хорошо растворим в воде, однако процесс растворения протекает медленно, сопровождается гидролизом и образованием золя кремниевой кислоты. Концентрированные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемые жидким стеклом, используют в качестве канцелярского клея.

### ***Химические свойства германия, олова, свинца и их соединений***

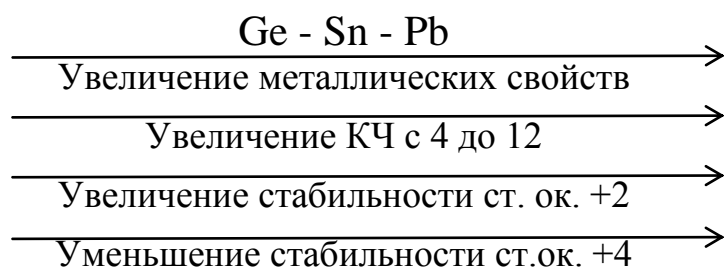
При обычных условиях Ge, Sn и Pb устойчивы к действию кислорода, не взаимодействуют с водой. Свинец на воздухе покрывается оксидной пленкой.

При нагревании окисляются кислородом:

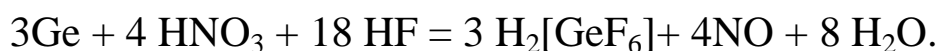
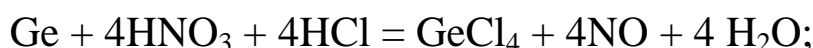


Если сравнить химическую активность германия, олова и свинца, то будут наблюдаться следующие закономерности:

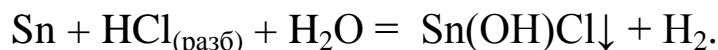
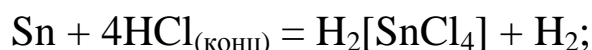
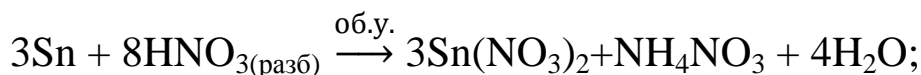
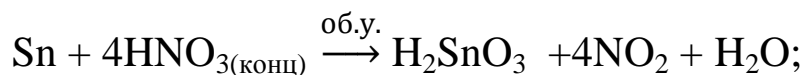
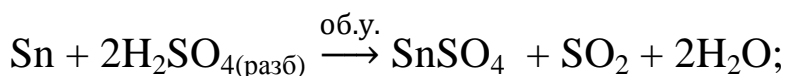
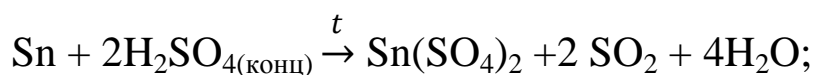




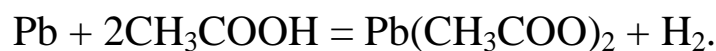
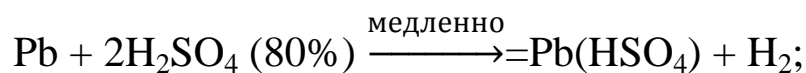
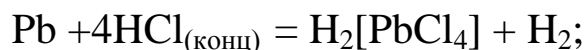
По-разному эти вещества реагируют с кислотами. Германий взаимодействует только с кислотами-окислителями (E=0):



Олово взаимодействует со всеми кислотами, продукты зависят от концентрации кислоты и ее окислительных свойств:



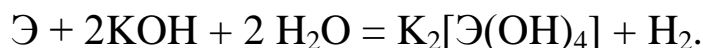
Свинец пассивируется разбавленной HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из-за образования малорастворимых PbCl<sub>2</sub> и PbSO<sub>4</sub>. С остальными кислотами он реагирует:



Со щелочами германий, олово и свинец реагируют с образованием гидроксокомплексов, причем реакция Ge возможна только при нагревании и в присутствии окислителя:

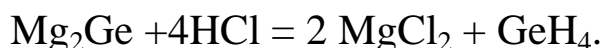
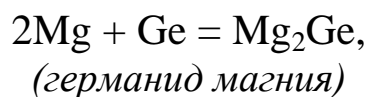


Олово и свинец растворяются в щелочи при нагревании:



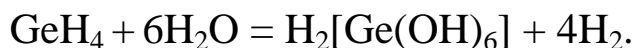
Все эти элементы взаимодействуют с галогенами, халькогенами. Германий и олово реагируют с фосфором и мышьяком. С металлами образуют интерметаллиды и сплавы.

*Соединения с водородом* можно получить из более сложных соединений, непосредственно с водородом они не реагируют:



Известны  $\text{GeH}_4$  до  $\text{Ge}_9\text{H}_{20}$  (германаны),  $\text{SnH}_4$  (станнан),  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  (дистаннан). Свинец водородных соединений не образует. Таким образом, устойчивость соединений с водородом в ряду C-Si-Ge-Sn-Pb понижается.

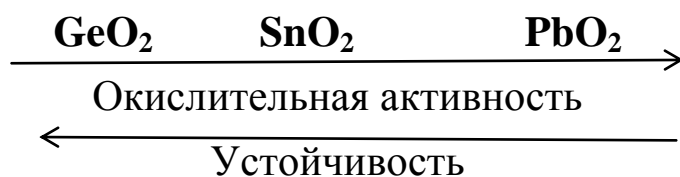
В воде водородные соединения гидролизуются, неустойчивы даже во влажном воздухе:

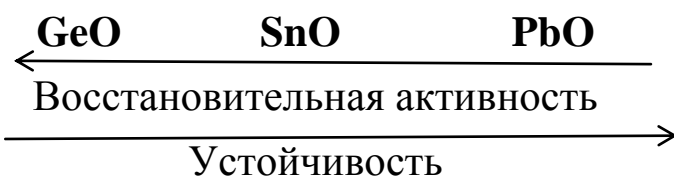


На воздухе они самовоспламеняются, сгорая до оксидов:



В кислородных соединениях (оксидах, гидроксидах, солях) Ge, Sn и Pb проявляют степени окисления +2, +4. Окислительно-восстановительные свойства и устойчивость их изменяется по следующему ряду:





*Соединения Э (II).* Соединения Э (II) являются восстановителями, причем восстановительная способность резко убывает вниз по группе: от кремния к свинцу. В этом направлении происходит рост термической устойчивости и основных свойств. Для  $\text{Sn}^{+2}$  и особенно  $\text{Pb}^{+}$  в растворах характерны преимущественно катионные формы.

Монооксид германия, подобно монооксиду кремния, образуется в результате взаимодействия германия с диоксидом при высокой температуре и может быть выделен в твердом виде только при быстром охлаждении (закалке) газовой фазы:



Оксиды Sn(II) и Pb(II) образуются в результате термического разложения ряда солей или гидратированных оксидов олова (II) и свинца (II) без доступа воздуха:



Оксид олова (II) образуется лишь при мягком нагревании в инертной или восстановительной атмосфере:



При сильном нагревании ( $>380^\circ\text{C}$ ) оксид SnO диспропорционирует на олово и диоксид:

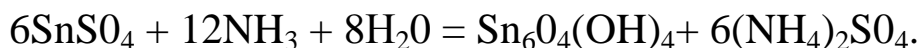


а при нагревании на воздухе выше  $270^\circ\text{C}$  экзотермически окисляется.

Монооксид SnO и его гидроксидные формы – типичные амфотерные соединения. Они легко растворяются в кислотах, образуя соответствующие соли или комплексы Sn(II), и в щелочах, давая гидроксо-ион  $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ .

Соли Sn (II) в водных растворах сильно гидролизованы. В них присутствуют различные гидроксо-катионы  $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]^+$ ,  $[\text{Sn}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$   $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ .

При действии оснований на растворы солей олова (II) осаждаются не гидроксиды простого состава  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , а оксогидроксиды  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ , содержащие связи Sn-Sn и объединенные между собой водородными связями в бесконечные структуры:

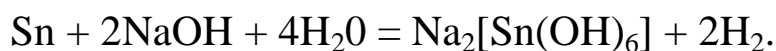


Из солей олова (II) наибольшее распространение в лабораторной практике получили хлорид и сульфат. Хлорид готовят растворением металла в соляной кислоте, а сульфат – действием олова на концентрированный раствор сульфата меди (II).

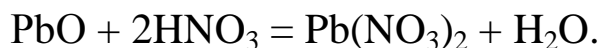
Оксид и гидроксид олова (II) являются амфотерными – при растворении их в щелочах образуются гидроксостаннаты (II), например,  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_4]$ . В горячих растворах они диспропорционируют:



Именно этим объясняется образование производных олова (IV) при растворении металла в горячей щелочи:



Для монооксида  $\text{PbO}$  известны две кристаллические формы: красная тетрагональная (свинцовый глет), устойчивая при комнатной температуре, и желтая ромбическая (массикот), стабильная при температуре выше  $488^\circ\text{C}$ . Свинцовый глет, наиболее важный и широко используемый из оксидов свинца, получают окислением расплавленного металла при  $630^\circ\text{C}$ . В отличие от монооксидов германия и олова  $\text{PbO}$  проявляет преимущественно основные свойства:



Он растворяется лишь в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов (II)  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{4-}$ .

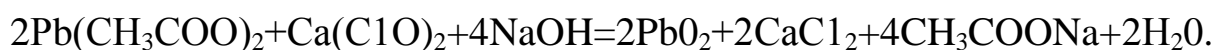
Водные растворы солей свинца более устойчивы к гидролизу и окислению, чем растворы аналогичных солей олова (II). Хорошо растворимы в воде нитрат  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ацетат  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (свинцовый сахар) и перхлорат  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ . В растворах солей свинца также существует сложная смесь различных оксогидроксокатионов, некоторые из которых выделены в кристаллическом виде в форме солей.

Основной карбонат свинца  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  (природный минерал гидроцеруссит) долгое время использовали в качестве белой краски (свинцовые белила). При хранении на воздухе белила чернеют, так как покрываются тонким слоем сульфида  $PbS$ .

Восстановительные свойства соединений ослабевают в ряду  $Ge(II)$ - $Sn(II)$ - $Pb(II)$ . Производные  $Ge(II)$  и  $Sn(II)$  в растворах – сильные восстановители:



Напротив, соединения  $Pb(II)$  на воздухе устойчивы и проявляют восстановительные свойства лишь в присутствии сильных окислителей:



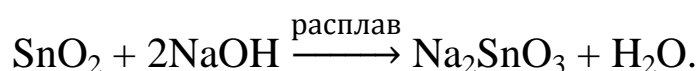
*Соединения Э (IV).* При движении вниз по группе по мере увеличения размера атомов  $M^{+4}$  их координационные числа в ряду диоксидов и других кислородных соединений возрастают от 4 до 6, понижается прочность связи  $M-O$ , ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства. В то время как диоксиды  $CO_2$  и  $SiO_2$  являются исключительно кислотными, диоксиды германия, олова и свинца являются амфотерными, причем для  $PbO_2$  основные свойства уже преобладают. По мере ослабления прочности связей  $M-O$  заметно уменьшается устойчивость высших оксидов и гидроксидов, и возрастают их окислительные свойства.

Оксид германия (IV)  $GeO_2$  – белое кристаллическое вещество, его получают окислением германия кислородом или обезвоживанием гидратов. По строению  $GeO_2$  очень близок к  $SiO_2$ .

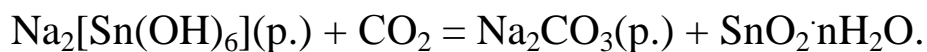
Диоксид германия амфотерен с преобладанием кислотных свойств.

Диоксид олова  $SnO_2$  – белое тугоплавкое вещество, амфотерное, с преобладанием основных свойств, нерастворимое в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей.

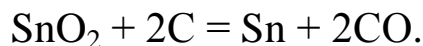
Легко растворяется в расплавленных гидроксидах щелочных металлов, образуя станнаты:



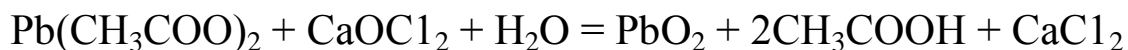
При обработке водой станнат  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  превращается в растворимый гексагидроксостаннат  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ . Такие соединения сильно гидролизуются, гидролиз можно усилить действием углекислого газа:



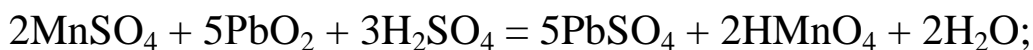
Диоксиды  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  обладают слабыми окислительными свойствами и могут быть восстановлены до металла углеродом (как и  $\text{PbO}_2$ ):



Диоксид свинца  $\text{PbO}_2$  – кристаллическое вещество темно-бордового цвета. Получают его электролизом или окислением растворимых солей  $\text{Pb}$  (II) сильными окислителями, например:



В воде, разбавленных кислотах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и щелочах  $\text{PbO}_2$  не растворяется. В смесях с концентрированными кислотами  $\text{PbO}_2$  действует как сильный окислитель, например:



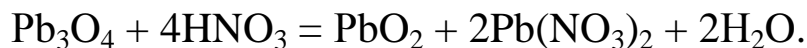
Для олова и свинца помимо моно- и диоксидов известны оксиды со смешанными степенями окисления катионов, например,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – свинцовый сурик, долгое время использовавшийся в качестве красного пигмента. Сурик получают окислением свинца на воздухе при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Он также образуется при прокаливании высшего оксида свинца:



Свинцовый сурик  $\text{Pb}_2^2\text{Pb}^4\text{O}_4$  можно представить как плюмбат свинца (II). Присутствие в сурике атомов свинца в разных степенях окисления можно доказать, обрабатывая его ледяной уксусной кислотой, в результате чего образуется смесь ацетатов  $\text{Pb}$  (II) и  $\text{Pb}$  (IV):

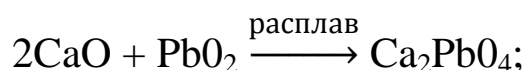
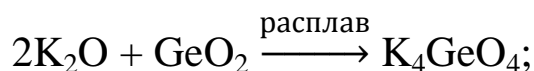
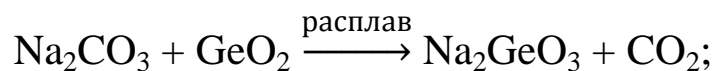


или азотной кислотой, при этом образуется осадок диоксида:

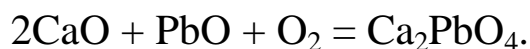


Состав высших гидроксидов германия, олова и свинца не соответствует простым формулам  $\text{H}_2\text{ЭO}_3$  или  $\text{Э}(\text{OH})_4$ . Они представляют собой гидратированные диоксиды  $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , свойства которых определяются количеством присоединенной воды. Гидраты  $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (особенно германия и олова) амфотерные и образуют соответствующие анионные и катионные формы.

Анионные формы, например германаты  $\text{Na}_2\text{GeO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{GeO}_4$ , станнаты  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{SnO}_4$  и плюмбаты  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , в которых ионы  $\text{Э}^{4+}$  проявляют анионную функцию, получают сплавлением твердых веществ:



или окислением:



Анионные гидроксокомплексы, например,  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ , получают действием на соль или гидроксид избытком щелочи.

При гидролизе  $\text{SnCl}_4$  в присутствии  $\text{NH}_3$  образуется гидрат  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Свежеполученный осадок называется *α-оловянная кислота* и растворяется в кислотах и щелочах. После стояния или слабого нагревания из нее образуется *β-оловянная кислота*, растворимая только в расплавленных щелочах.

### Контрольные вопросы

1. Чем объясняется адсорбционная способность угля?
2. Сравните химическую активность углерода и кремния при действии на них концентрированной  $\text{HNO}_3$ .
3. Сравните химическую активность углерода и кремния при действии на них концентрированного  $\text{NaOH}$ .
4. Почему кремний растворяется в смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ ? Идет ли растворение кремния в «царской водке»?

5. Соединения углерода и кремния с металлами. Получение и классификация. Чем отличаются по структуре и свойствам  $\text{Ca}_2\text{C}$  и  $\text{W}_2\text{C}$ ?
6. Получение оксидов углерода и кремния. Их устойчивость в степени окисления +2, +4.
7. Чем объясняется сходство  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ ?
8. Чем объясняется токсичность  $\text{CO}$  и его способность образовывать координационные соединения?
9. Какую кислоту лучше взять для получения  $\text{CO}_2$  из известняка? Есть ли разница в свойствах  $\text{CO}_2$ , полученного окислением  $\text{CO}$ , разложением малахита или действием  $\text{HCl}$  на мрамор?
10. Продукты реакции  $\text{CO}_2$  с  $\text{NH}_3$  в воде и в безводной среде.
11. Чем ограничено применение  $\text{CO}_2$  в качестве огнетушительного средства?
12. Получение гидроксидов углерода и кремния. В чем их принципиальное различие?
13. Какая кремневая кислота существует в сильно разбавленных растворах? Что происходит при концентрировании?
14. Почему раствор щелочи мутнеет при хранении в стеклянной посуде?
15. Расположите соли  $\text{KCN}$ ,  $\text{KCNO}$ ,  $\text{KCNS}$  в ряд снижения  $\text{pH}$  их растворов (одинаковой молярной концентрации).
16. Какими физическими свойствами характеризуются  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$ ?
17. Опишите взаимодействие германия с кислотами и щелочами. Приведите уравнения реакций.
18. Опишите взаимодействие олова и свинца с кислотами и щелочами. Приведите уравнения реакций.
19. Какие степени окисления наиболее характерны для германия, олова и свинца? Подтвердите уравнениями реакций.
20. Опишите свойства оксидов и гидроксидов  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$ .



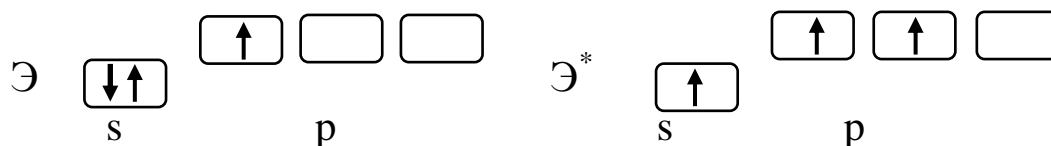
## 6. СВОЙСТВА S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ I–III ГРУППЫ

### 6.1. Элементы III A группы

III A подгруппа (13) периодической системы включает элементы:  ${}_5\text{B}$  бор,  ${}_{13}\text{Al}$  алюминий,  ${}_{31}\text{Ga}$  галлий,  ${}_{49}\text{In}$  индий,  ${}_{81}\text{Tl}$  таллий.

#### Строение атомов

Электронная конфигурация основного состояния атомов элементов III A группы  $ns^2np^1$ . На p-орбитали находится единственный неспаренный электрон. В возбужденном состоянии они содержат три неспаренных электрона, находясь в  $sp^2$ -гибридизации, образуют три ковалентные связи:



Таким образом, элементы III A группы проявляют валентности 1 и 3. Одна p-орбиталь остается незанятой, поэтому эти элементы могут быть акцепторами электронной пары и дополнительно образовывать четвертую ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму.

Атомные характеристики элементов подгруппы бора представлены в табл. 14.

Таблица 14

#### Свойства атомов элементов подгруппы бора

Элемент	Электронная конфигурация	r, нм	$I_1$ $I_3$ кДж/моль	ЭО
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	0,083	801 3660	2,04
Al	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	0,143	577 2745	1,61
Ga	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$	0,122	579 2963	1,81
In	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$	0,163	558 2704	1,78
Tl	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	0,170	589 2878	2,04

Атомы элементов данной группы содержат во внешнем слое максимально по три электрона. Поэтому тенденция к дальнейшему

присоединению электронов (с пополнением внешнего слоя до октета) не может быть для них характерна. Напротив, *металлические* свойства, то есть способность отдавать электроны у бора и его аналогов должны быть выражены сильнее, чем у соответствующих элементов четвертой группы.

Бор сильно отличается от других элементов группы. У атомов алюминия появляются вакантные d-орбитали, возрастает радиус, и уменьшаются ионизационные потенциалы.

Галлий, индий и таллий расположены в Периодической системе сразу после d-элементов, поэтому их называют *постпереходными* элементами. При заполнении электронами d-орбиталей, радиусы атомов уменьшаются (d-сжатие), это приводит к тому, что радиусы Al, Ga, In, Tl практически не возрастают, а от Al к Ga даже уменьшаются.

Наиболее характерная степень окисления для элементов подгруппы бора равна +3. В ряду B-Al-Ga-In-Tl устойчивость таких соединений уменьшается, а устойчивость соединений со степенью окисления +1 увеличивается.

### ***Физические свойства***

Бор – тугоплавкое вещество черного (кристаллический) или бурого цвета (аморфный бор). Плохо проводит тепло и электрический ток. Бор по твердости занимает второе место после алмаза, очень хрупок, в пластичное состояние переходит при 2000 °С.

Алюминий, галлий, индий и таллий – серебристые, блестящие металлы, хорошо проводят электрический ток и тепло (табл. 15).

*Таблица 15*

### **Физические свойства элементов III A группы**

Элемент	Свойство		
	T <sub>пл</sub> , °С	T <sub>кип</sub> , °С	ρ, г/см <sup>3</sup>
B	2092	4002	2,35
Al	660	2519	2,7
Ga	30	2204	5,90
In	157	2073	7,31
Tl	303	1473	11,85

Таллий при хранении на воздухе покрывается темной пленкой оксида.

На свойства элементов влияют даже десятые и сотые доли процента примесей.

Кристаллический бор построен из икосаэдров – двадцатигранников, состоящих из 12 атомов бора. Бор образует несколько модификаций, которые отличаются способами пространственного расположения и сочленения икосаэдров (рис. 8).  $\alpha$ -ромбический бор состоит из икосаэдров, образующих искаженную кубическую упаковку. Каждый икосаэдр соединяется с шестью соседними, образуя слои, объединенные в бесконечную структуру. Наиболее устойчивая модификация –  $\beta$ -ромбический бор – состоит из структурных единиц, состоящих из икосаэдров в икосаэдрах.

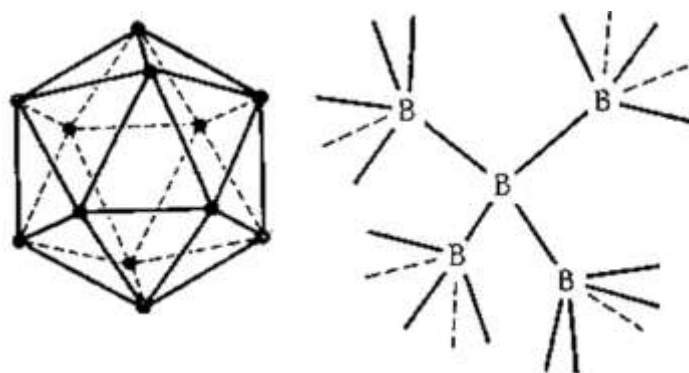


Рис. 8. Структура молекулы  $B_{12}$

### **Нахождение в природе**

Бор относится к распространенным элементам: содержание его в земной коре составляет около  $9 \cdot 10^{-4} \%$ . Скопления бора встречаются в виде кислородных соединений – *борной кислоты* ( $H_3BO_3$ ), *бур* ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ), *ашарита* ( $MgHBO_3$ ) и ряда более сложных минералов. Бор входит в состав буровых вод нефтяных месторождений и золы многих каменных углей. Наземные растения содержат  $10^{-4} - 10^{-2}$  вес. % бора от сухого вещества (причем в злаках его меньше, а в корнеплодах больше).

По распространенности в природе алюминий занимает третье место (после O и Si), на его долю приходится 8,3 мас.% земной коры. В своей геохимической истории алюминий тесно связан с кислородом и кремнием. Главная его масса сосредоточена в алюмосиликатах. Чрезвычайно распространенным продуктом разрушения образован-

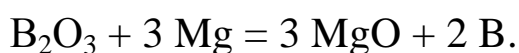
ных этими минералами горных пород является глина, основной состав которой отвечает формуле  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Другими наиболее распространенными минералами алюминия являются: бокситы  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нефелин  $\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]_4$ , корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , слюды, полевые шпаты.

Несмотря на наличие громадных количеств алюминия в почвах, растения, как правило, содержат мало этого элемента. Еще значительно меньше его содержание в живых организмах. У человека оно составляет лишь десятитысячные доли процента по массе.

Ga ( $4,6 \cdot 10^{-4}$  мас.%), In ( $2 \cdot 10^{-6}$  мас.%), Tl ( $8 \cdot 10^{-7}$  мас.%) – редкие и рассеянные элементы. Для галлия известен редкий минерал галлит ( $\text{CuGaS}_2$ ). Следы этого элемента постоянно содержатся в цинковых рудах, в золе некоторых каменных углей. Галлий сопутствует алюминию в бокситах. Индий содержится в виде сульфида в сернистых рудах Zn, Pb и Cu. Таллий сопутствует калию в алюмосиликатах.

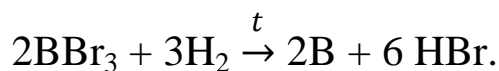
### *Получение*

В свободном состоянии **бор** получают металлотермическим восстановлением оксида или обезвоженной буры:

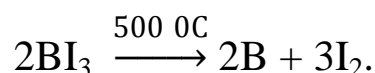


После обработки продуктов реакции соляной кислотой (для удаления MgO) остается амфотерный бор в виде темно-бурого порошка. Этот порошок сильно загрязнен боридами металлов.

Более чистый (99,999 %) продукт получают восстановлением летучих соединений бора ( $\text{BCl}_3$  или  $\text{BBr}_3$ ) водородом на нагретой до  $1150^\circ\text{C}$  танталовой проволоке:



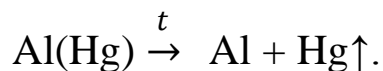
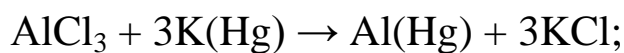
Он может быть получен также термическим разложением паров галогенидов бора:



Алюминий впервые был получен датским физиком Хансом Эрстедом в 1825 году действием амальгамы<sup>13</sup> калия на хлорид алюминия с последующей отгонкой ртути:

---

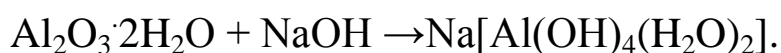
<sup>13</sup> Амальгамы – сплавы различных металлов с ртутью, часто бывают жидкими или пастообразными.



В 1854 году Бунзен получил алюминий путем электролиза расплава хлористого алюминия.

Электролитический способ получения алюминия и в настоящее время является основным.

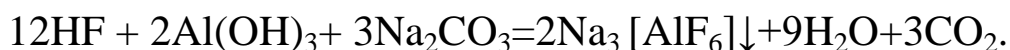
Основным сырьем для производства алюминия служит боксит. Предварительно растворяют под давлением в горячей щелочи:



Образовавшийся гидроксоалюминат растворим в воде, его отделяют от твердых примесей и пропускают ток углекислого газа. Выпавший в осадок гидроксид алюминия обезвоживают и получают чистый оксид алюминия:

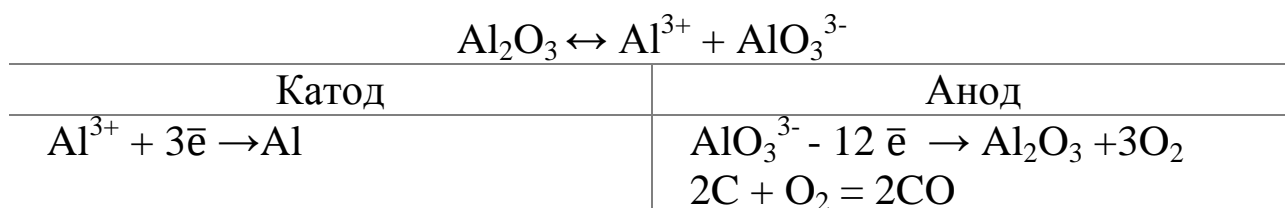


Чистый оксид алюминия растворяют в расплавленном криолите  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . Криолит синтезируют по схеме:



При этом температура плавления снижается с 2050 °С до 960–930 °С.

Расплав  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3[\text{AlF}_6]$  подвергают электролизу с графитовым анодом при температуре 930 °С. Катодом является стальной корпус электролизера. Процессы на электродах протекают по схеме:



Жидкий алюминий собирается на дне электролизера. Под действием выделяющегося кислорода графитовый анод выгорает, при этом образуется большое количество токсичных газов – углекислого, угарного, углеводородов и их фторпроизводных. На производство 1 т алюминия расходуется около 550 кг графитовых анодов.

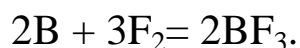
Алюминий по объему производства занимает одно из первых мест среди металлов. Мировое производство алюминия 20 млн тонн в год.

*Ga, In, Tl* выделяют электролитически из обогащенных растворов их солей, полученных как побочные продукты при переработке алюминиевых, цинковых, свинцовых руд и из продуктов коксования углей.

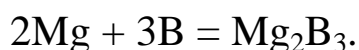
### *Химические свойства бора*

По своим химическим свойствам бор отличается от своих групповых аналогов, он больше похож на кремний – диагональная аналогия.

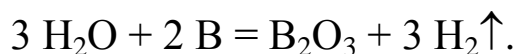
В обычных условиях бор весьма инертен и взаимодействует лишь со фтором:



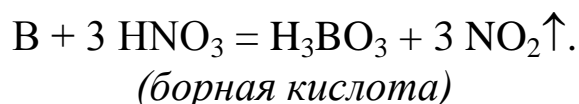
Напротив, при высоких температурах он соединяется не только с кислородом, хлором и бромом, но и с серой, азотом и углеродом. При очень сильном прокаливании бор вытесняет соответствующие свободные элементы даже из таких устойчивых оксидов, как  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , а также из оксидов многих металлов. В результате сплавления бора с некоторыми металлами образуются бориды:



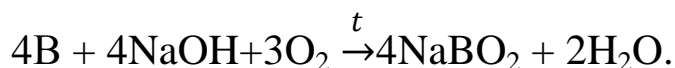
По отношению к воздуху и воде бор вполне устойчив. Взаимодействие его с водяным паром идет лишь при температуре красного каления:



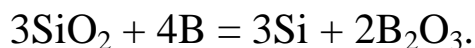
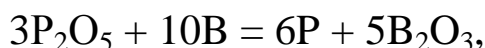
В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Концентрированная азотная кислота постепенно окисляет его до борной кислоты:



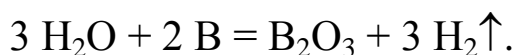
По отношению к обычно применяемым растворам щелочей бор устойчив, но при кипячении в присутствии окислителя в щелочах растворяется:



При очень сильном прокаливании бор вытесняет соответствующие свободные элементы даже из таких устойчивых оксидов, как  $P_2O_5$ ,  $CO_2$  и  $SiO_2$ , а также из оксидов многих металлов:



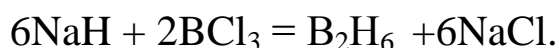
Химическая активность бора зависит от степени его дисперсности. Например, кристаллический бор устойчив по отношению к крепким растворам щелочей даже при кипячении, тогда как аморфный медленно реагирует с со щелочами и парами воды:



### Соединения бора

*Гидриды бора (бораны)* – один из самых необычных классов неорганических веществ. С водородом бор практически не соединяется. При действии кислот на сплавы бора с магнием, помимо свободного водорода, выделяются небольшие количества смеси различных боро-водородов (боранов)  $B_nH_{2n+2}$ .

*Диборан*  $B_2H_6$  получают взаимодействием хлорида или фторида бора с гидридами металлов  $LiH$ ,  $NaH$ ,  $NaBH_4$ ,  $LiAlH_4$ , гидрированием хлорида бора водородом и другими способами:



Высшие бораны получают термическим разложением диборана.

Молекула диборана построена (рис. 9) из двух фрагментов  $BH_3$ , соединенных мостиковым  $H$ .

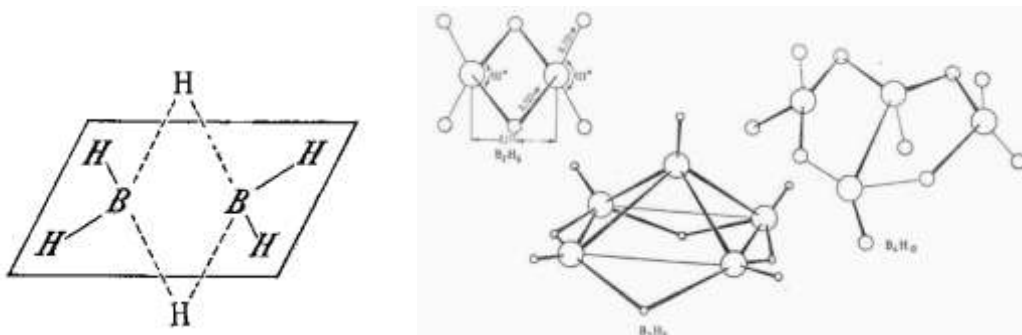
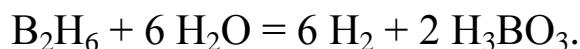


Рис. 9. Строение боранов

Бораны – ядовитые, неустойчивые, с отвратительным запахом соединения. По физическим свойствам бораны похожи на углеводороды и силаны аналогичного состава. С увеличением молекулярной массы растут их температуры кипения и плавления:  $B_2H_6$  – газ,  $B_5H_9$  – жидкость,  $B_{10}H_{14}$  представляет собой летучие без разложения бесцветные кристаллы.

Гидриды бора водой постепенно разлагаются с выделением водорода и образованием борной кислоты (сильные восстановители):



Горение боранов сопровождается выделением большого количества тепла.

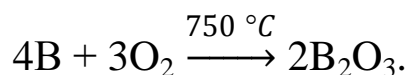
При взаимодействии бора с металлами образуются разнообразные *бориды*. Подобно нитридам, карбидам и силицидам, некоторые из боридов по своему составу формально отвечают валентностям, известным для соответствующих элементов. Таковы, например,  $MnB$ ,  $MnB_2$ ,  $CrB$ ,  $CrB_2$ ,  $MoB_2$ ,  $WB_2$ ,  $VB$ ,  $TiB$ . В других случаях это не соблюдается. Примерами могут служить бориды общей формулы  $ЭB_2$ , где Э –  $Mg$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ .

Как правило, бориды образуются из элементов с выделением тепла, обладают высокой твердостью и хорошей электропроводностью. Многие из них отличаются очень высокими точками плавления. Например, для  $ZrB_2$  и  $HfB_2$  они лежат соответственно при температурах 3040 и 3250 °С.

Устойчивость большинства боридов по отношению к кислотам довольно высока. Для типа  $ЭB_2$  она возрастает по ряду  $MgB_2 \leq VB_2 < CrB_2 < ZrB_2 < TiB_2 < NbB_2 < TaB_2$ , причем  $MgB_2$  разлагается не только любыми кислотами, но и водой, а на  $TaB_2$  (т. пл. 3200 °С) не действует даже кипящая «царская водка».

Наиболее характерны для бора *кислородные соединения*.

При нагревании на воздухе бор сгорает красноватым пламенем с образованием оксида бора (III) – борного ангидрида:



*Оксид бора (III)* – бесцветная, хрупкая стекловидная масса. При обычных условиях он обладает высокой твердостью, но начинает размягчаться уже при температуре выше 200 °С и не имеет четкой температуры плавления.



Расплавленный  $B_2O_3$  при высоких температурах хорошо растворяет оксиды многих элементов. Хуже других растворяются в нем  $BeO$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ .

При нагревании смеси оксида бора (III) с элементарным бором выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в парах преобладают термически устойчивые линейные молекулы  $O=B-V=O$ . Охлаждение паров сопровождается диспропорционированием оксида бора (II) с образованием коричневой смеси обоих продуктов распада:



При быстром охлаждении смеси ниже  $300\text{ }^\circ\text{C}$  может быть получен белый твердый полимер  $(B_2O_2)_x$ . Он не имеет определенной точки плавления, аморфен и весьма реакционноспособен, а при нагревании выше  $300\text{ }^\circ\text{C}$  дисмутирует по приведенному выше уравнению. Под давлением около 60 тыс. атм. и при температуре порядка  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  взаимодействие  $B_2O_3$  с элементарным бором идет по схеме:



Этот низший оксид бора имеет слоистую структуру типа графита.

На воздухе  $B_2O_3$  притягивает влагу, а в воде растворяется с образованием борной кислоты по схеме:



*Борная (ортоборная) кислота* – твердое бесцветное вещество. В холодной воде она не растворяется, но растворима в горячей воде.

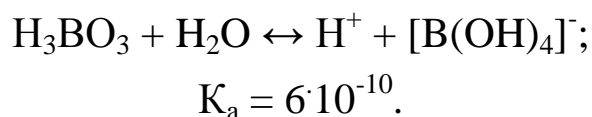
При нагревании она теряет воду и переходит сначала в *метаборную кислоту* ( $HBO_2$ ), а затем в борный ангидрид:



Растворение этих веществ в воде сопровождается обратным переходом в  $H_3BO_3$ .

Борная кислота окрашивает пламя в характерный зеленый цвет.

Особенность борной кислоты заключается в том, что ее кислотные свойства определяются не диссоциацией с отщеплением протона, а образованием гидроксокомплекса при взаимодействии с водой:

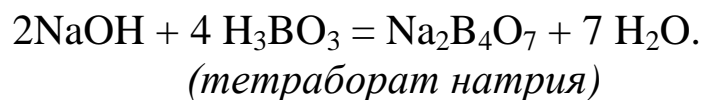


Переход  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в  $\text{HBO}_2$  начинается при температуре около  $100^\circ\text{C}$ . Метаборная кислота известна в трех различных кристаллических формах с температурами плавления  $176$ ,  $201$  и  $236^\circ\text{C}$ . Наиболее тугоплавкая форма растворяется в воде (с переходом в  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) значительно медленнее двух других.

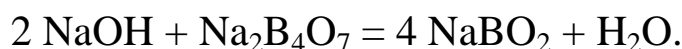
При разных соотношениях воды и оксида бора получаются полиборные кислоты  $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

Соли борных кислот называются *бораты*. Чаще всего это соли тетраборной кислоты  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $n = 2$ ,  $m = 1$ ).

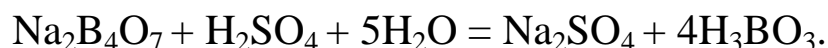
Соли  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  образуются при нейтрализации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  щелочами, например, по схеме:



Избытком щелочи они могут быть переведены в метабораты:



При действии на тетрабораты (или метабораты) сильных кислот выделяется свободная ортоборная кислота:



В воде из боратов растворимы только соли наиболее активных одновалентных металлов. Вследствие гидролиза растворы их показывают сильнощелочную реакцию.

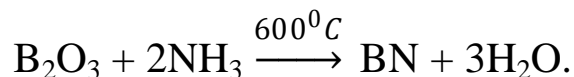
Важнейшим для практики боратом является натриевая соль тетраборной кислоты – бора. Она выделяется из раствора в виде бесцветных кристаллов состава  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , выветривающихся на воздухе и при обычных условиях малорастворимых в воде.

Так как бораты некоторых металлов характерно окрашены, растворы их в расплавленной буре образуют цветные стекла (например, синее для кобальта или зеленые для хрома). Этим пользуются иногда в аналитической химии для открытия таких металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволоочки, причем получается окрашенная капля борного стекла («перл буры»).

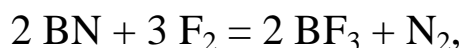
Бесцветный сульфид бора –  $B_2S_3$  образуется при нагревании бора до температуры выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в парах серы:



С азотом бор соединяется только при температуре выше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Нитрид бора  $BN$  может быть получен также прокаливанием бора (или  $B_2O_3$ ) в атмосфере аммиака:



Он представляет собой белый, похожий на тальк порошок, плавящийся лишь около  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ . Плотность частиц этого порошка равна  $2,3\text{ г/см}^3$ , а по смазочным свойствам он превосходит и графит, и  $MoS_2$ . В спрессованном состоянии нитрид бора обладает полупроводниковыми свойствами, а при наличии небольших примесей  $C$  и  $B_2O_3$  сильно фосфоресцирует после предварительного освещения. При обычных условиях нитрид бора химически инертен – не реагирует с кислородом или хлором, кислотами или щелочами. Однако в токе фтора он самовоспламеняется и сгорает по уравнению:

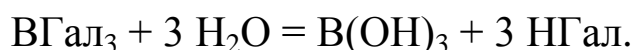


а фтористоводородная кислота разлагает его с образованием  $NH_4BF_4$ . Под действием горячих растворов щелочей (или паров воды при температуре красного каления)  $BN$  разлагается с выделением аммиака. Кислород и хлор начинают действовать на него лишь выше  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Алмазоподобная форма этого вещества – «боразон», или «эльбор», – получают обычно в виде мелких кристаллов различной окраски одинаковой с алмазом плотностью и твердостью, но сильно превосходит алмаз по термостойкости (до  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ) и ударной прочности. Важным достоинством эльбора является устойчивость оснащенного им режущего инструмента (резцов, сверл и др.) при скоростной обработке стали и чугуна. Алмаз для этого мало пригоден, так как контакт с раскаленным железом сильно ускоряет его графитизацию.

Галогениды бора общей формулы  $BGal_3$  могут быть получены взаимодействием элементов при обычных условиях ( $F_2$ ), при  $400$  ( $Cl_2$ ),  $700$  ( $Br_2$ ) или  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $I_2$ ).

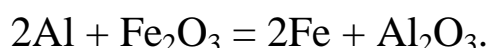
Фторид  $BF_3$  и хлорид  $BCl_3$  при обычных условиях газообразны,  $BBr_3$  – жидкость и  $BI_3$  – твердое тело. Водой галогениды бора (кроме  $BF_3$ ) разлагаются по схеме:



### *Химические свойства алюминия, галлия, индия и таллия*

Алюминий, галлий, индий взаимодействуют с неметаллами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{S}$ , галогенами), образуя оксиды  $\text{M}_2\text{O}_3$ , нитриды  $\text{MN}$ , сульфиды  $\text{M}_2\text{S}_3$ , галогениды  $\text{MГал}_3$ . Таллий в этих условиях образует соединения со степенью окисления +1 ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_3\text{N}$ ,  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{TlГал}$ ).

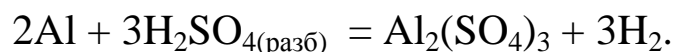
Алюминий вытесняет металлы из их оксидов, при этом выделяется большое количество тепла:



Соединение алюминия с кислородом сопровождается громадным выделением тепла, значительно большим, чем в случае многих других металлов. Метод восстановления при помощи  $\text{Al}$  (*алюмотермия*) часто применяется для получения некоторых элементов ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{V}$  и др.) в свободном состоянии.

Со многими металлами алюминий и его аналоги образуют интерметаллиды, например,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ .

Металлы  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  располагаются левее водорода в ряду стандартных электродных потенциалов, поэтому легко реагируют с кислотами-неокислителями:

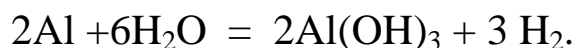


Реагирует с азотной кислотой только умеренной концентрации:



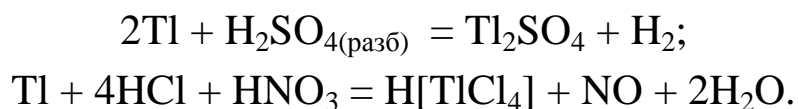
Алюминий на поверхности покрыт оксидной пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из-за нее химически инертен.

Без пленки взаимодействует с водой:

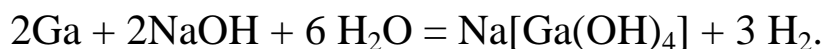
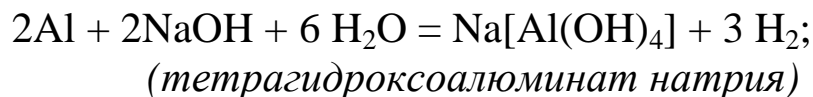


Из-за прочной тонкой оксидной пленки алюминий устойчив к действию концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ .

Галлий, индий и таллий также растворяются в кислотах. Таллий в кислотах-неокислителях образует соли  $\text{Tl}^+$ , и только в присутствии сильных окислителей образует соли  $\text{Tl}^{3+}$ :



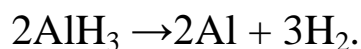
Алюминий и галлий реагируют со щелочами:



Индий и таллий проявляют только основные свойства и в щелочах не растворяются.

*Гидриды.* Свойства гидридов металлов IIIA группы сильно отличаются от гидридов бора.

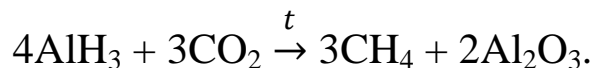
Гидрид алюминия – бесцветное или белое твердое вещество, имеющее полимерную структуру:  $(\text{AlH}_3)_n$ . Соединение нестабильно: при нагревании выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается:



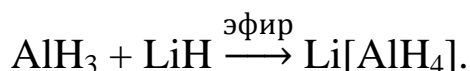
Бурно взаимодействует с водой:



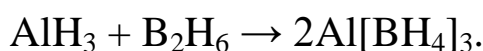
Гидрид алюминия – очень сильный восстановитель. Он способен восстановить углекислый газ до метана:



Взаимодействует с гидридом лития, образуя алюмогидрид:

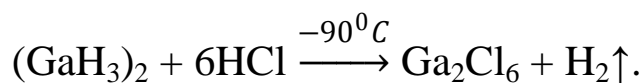


Медленно вступает в реакцию с дибораном, образуя борогидрид алюминия:



Гидрид галлия  $(\text{GaH}_3)_n$  аналогичен гидриду алюминия, а гидриды индия и таллия малоустойчивы и разлагаются уже при комнатной температуре.

Все они очень реакционноспособны:



*Галогениды алюминия.* Фторид алюминия  $\text{AlF}_3$  сильно отличается по свойствам от своих аналогов. Полученный сухим путем (на-

пример, прокаливанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в парах  $\text{HF}$ ) он представляет собой тугоплавкий кристаллический порошок. В воде он практически нерастворим.

Соединения алюминия с хлором, бромом и иодом легкоплавки, весьма реакционноспособны и хорошо растворяются не только в воде, но и во многих органических жидкостях. Взаимодействие безводных галогенидов с водой сопровождается значительным выделением тепла. В растворе все они сильно гидролизуются. Будучи заметно летучи уже при обычных условиях,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{AlI}_3$  дымят во влажном воздухе (вследствие гидролиза).

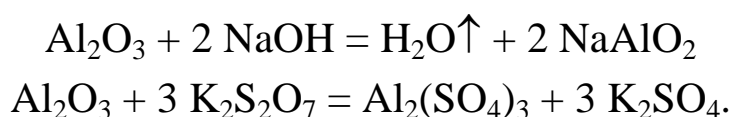
С галогенидными солями ряда одновалентных металлов галогениды алюминия образуют комплексные соединения, главным образом, типов  $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$  и  $\text{M}[\text{AlГал}_4]$  (где Гал – Cl, Br или I).

### *Кислородсодержащие соединения*

Теплота образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из элементов составляет 1672 кДж/моль. Сжиганием порошка Al в токе кислорода может быть получено пламя с температурой до 3500 °С.

Известны различные кристаллические формы оксида, гидроксида и оксогидроксида алюминия: корунд  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , диаспор  $\alpha\text{-AlOОН}$ , байерит  $\alpha\text{-Al(ОН)}_3$ , бемит  $\gamma\text{-AlOОН}$ , гиббсит  $\gamma\text{-Al(ОН)}_3$ . Некоторые из них существуют в природе как минералы и драгоценные камни – рубин, сапфир, аметист.

Корунд представляет собой белую очень тугоплавкую и нерастворимую в воде массу. В растворимое состояние оксид алюминия можно перевести сплавлением со щелочами или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  по реакциям:

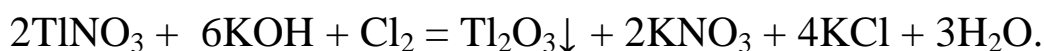


Обычно загрязненный оксидом железа природный корунд вследствие своей чрезвычайной твердости применяется для изготовления шлифовальных кругов, брусков. В мелко раздробленном виде он под названием наждака служит для очистки металлических поверхностей и изготовления наждачной бумаги. Чистый оксид алюминия используется в производстве зубных цементов. Прозрачные кристаллы корунда, красиво окрашенные незначительными примесями других веществ, известны в качестве драгоценных камней: красного рубина (окраска от примеси хрома), синего сапфира (следы Ti и Fe).

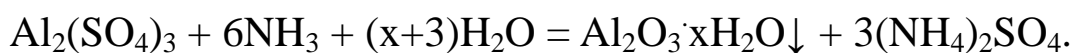
На кристалле рубина была впервые (1960 г.) реализована идея оптического квантового генератора («лазера») – устройства, создающего направленный пучок монохроматического излучения в видимой области спектра или вблизи нее.

Оксид галлия (III)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (III) по структуре и свойствам похож на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид индия (III)  $\text{In}_2\text{O}_3$  – тугоплавкое желтое кристаллическое вещество.

Оксид таллия (III)  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  – черно-коричневое вещество, образуется при окислении солей таллия (I) в щелочной среде:



Гидроксиды алюминия, галлия и индия выделяются в виде аморфных осадков при действии раствора аммиака на растворы солей этих металлов:



При «старении» осадков образуются кристаллы  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$ , а осадок  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отдает воду и превращается в слоистый бемит  $\gamma\text{-AlOOH}$ .

С кислотами  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  образует соли, содержащие в растворе бесцветные ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Производные большинства сильных кислот хорошо растворимы в воде, но довольно значительно гидролизуются, и поэтому растворы их показывают кислую реакцию. Еще сильнее гидролизуются растворимые соли  $\text{Al}^{3+}$  и слабых кислот. Многие из них (например,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) полностью разлагаются водой.

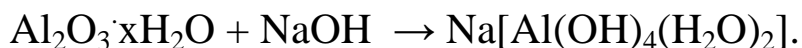
В водной среде ион  $\text{Al}^{3+}$  непосредственно окружен шестью молекулами воды. Такой гидратированный ион несколько диссоциирован по схеме:



Константа его диссоциации равна  $1 \cdot 10^{-5}$ , т. е. он является слабой кислотой (близкой по силе к уксусной).

Октаэдрическое окружение  $\text{Al}^{3+}$  шестью молекулами воды сохраняется и в кристаллогидратах ряда солей алюминия.

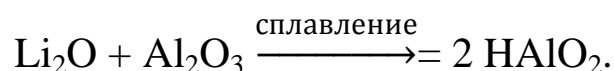
При взаимодействии  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с сильными щелочами образуются соответствующие алюминаты:



Алюминаты наиболее активных одновалентных металлов в воде хорошо растворимы, но ввиду сильного гидролиза растворы их устойчивы лишь при наличии достаточного избытка щелочи. Алюминаты, производящиеся от более слабых оснований, гидролизуются в растворе практически полностью и поэтому могут быть получены только сухим путем (сплавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с оксидами соответствующих металлов). Большинство из них в воде нерастворимо.

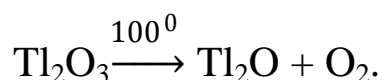
За исключением сред с  $\text{pH} > 13$ , где преобладают ионы  $\text{AlO}_2^-$ , щелочные растворы алюминатов содержат ионы  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  и различные полимерные анионы. При выделении из таких растворов некоторые алюминаты сохраняют состав гидроксидов (примером может служить  $\text{Sr}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ ), а другие подвергаются частичной дегидратации. Например, для кристаллического алюмината калия характерен состав  $2\text{KAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а не  $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  (т. е.  $\text{KAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Получаемые сплавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с оксидами или карбонатами соответствующих металлов безводные алюминаты по своему составу производятся от  $\text{HAlO}_2$ :



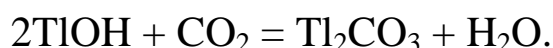
В ряду Al-Ga-In-Tl усиливаются основные свойства оксидов и гидроксидов (III) и ослабевают их кислотные свойства, а также устойчивость. Гидроксиды алюминия и галлия легко реагируют с щелочами, гидроксид индия растворим только в кислотах, гидроксида таллия (III) не существует, а оксид  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  со щелочами не реагирует.

Степень окисления +1 характерна только для таллия. Оксид таллия (III) при небольшом нагревании разлагается:

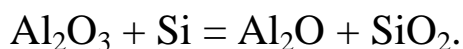


$\text{Tl}_2\text{O}$  – черное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде с образованием гидроксида  $\text{TlOH}$ .

$\text{TlOH}$  желтого цвета, хорошо растворим в воде, сильное основание. Поглощает  $\text{CO}_2$ :



Восстанавливая  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кремнием при  $1830^\circ\text{C}$ , можно получить кристаллы оксида алюминия (I) голубого цвета:





## Контрольные вопросы

1. Каково строение атомов бора, алюминия и их аналогов? Каковы их валентные возможности?
2. Каковы физические свойства бора, алюминия, галлия, индия и таллия?
3. В виде каких соединений и в каком количестве присутствуют в природе бор, алюминий, галлий, индий и таллий?
4. Как в промышленности получают бор технической и высокой чистоты?
5. Опишите процесс электролиза алюминия.
6. Каковы химические свойства бора?
7. Опишите свойства оксида бора и борной кислоты.
8. Какое соединение бор образует с азотом? Каковы свойства этого соединения?
9. Какими химическими свойствами характеризуется алюминий?
10. Как изменяются металлические свойства элементов III А группы?
11. Какими свойствами обладают гидриды элементов III А группы?
12. Каковы физические и химические свойства оксидов и гидроксидов алюминия и его аналогов?
13. Где применяется бор и его соединения? На каких свойствах основано их применение?
14. Где применяется алюминий и его соединения? На каких свойствах основано их применение?
15. Где применяются галлий, индий, таллий и их соединения? На каких свойствах основано их применение?

## 6.2. Элементы III А группы

Во второй А группе Периодической системы элементов находятся бериллий  ${}^4\text{Be}$ , магний  ${}^{12}\text{Mg}$ , кальций  ${}^{20}\text{Ca}$ , стронций  ${}^{38}\text{Sr}$ , барий  ${}^{56}\text{Ba}$ , радий  ${}^{88}\text{Ra}$ . Четыре последних элемента исторически получили название *щелочноземельные металлы* (ЩЗМ), так как их оксиды (старое название оксидов – земли) при взаимодействии с водой образуют щелочи.

Название каждого из этих элементов сложилось от названия минерала, места открытия или свойства: бериллий<sup>14</sup> – от минерала «берилл»; магний – «Магнес», городок, где добывали магнезию (MgSO<sub>4</sub>); кальций – «калькс», известь; стронций местечко «Строншен» в Шотландии, там добывали минерал стронцианит; барий – «барос» – тяжелый; радиоактивный радий<sup>15</sup> – «лучистый».

### Строение атомов

Структура внешнего электронного уровня (табл. 16) элементов II A группы ns<sup>2</sup>. Возможная валентность 2, за счет свободных p-орбиталей может быть 4.

Наличие во внешнем слое всех рассматриваемых атомов только двух электронов говорит за отсутствие тенденции к их дальнейшему присоединению. Напротив, сравнительно легко должна происходить отдача электрона с образованием максимально двухвалентных положительных ионов.

Таблица 16

### Свойства элементов II A группы

Свойство	Элемент					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Электронная конфигурация	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>	[Rn]7s <sup>2</sup>
r <sub>мет</sub> , <sup>16</sup> нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,217	0,223
r <sub>ион</sub> , <sup>17</sup> нм	0,027	0,72	0,100	0,126	0,142	0,148
Энергия ионизации, I <sub>2</sub> , кДж/моль	1757	1451	1145	1064	965	979
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90

<sup>14</sup> Второе название Be – глюциний «сладкий», его соединения имеют сладкий вкус, но проверять не советуем, так как все они ядовиты.

<sup>15</sup> Радий – радиоактивный элемент, образующийся при распаде <sup>278</sup>U (период полураспада <sup>226</sup>Ra 1600 лет).

<sup>16</sup> Металлический радиус для КЧ=12.

<sup>17</sup> Ионный радиус M<sup>2+</sup>.

## Физические свойства

В свободном виде элементы второй группы – серебристо-белые металлы. Свойства этих металлов представлены в табл. 17.

Таблица 17

### Физические свойства металлов II A группы

Свойство	Элемент					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
T пл., °C	1284	651	849	771	729	700
T кип., °C	2472	1090	1494	1382	1805	1500
$E^0(M^{2+}/M)$ , В	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

Бериллий отличается от остальных металлов этой группы высокой твердостью и низкой пластичностью, он плохо проводит электрический ток, обладает высокой теплопроводностью.

Среди щелочноземельных металлов наибольшей электропроводностью характеризуется кальций.

Соединения щелочноземельных металлов окрашивают пламя в различные цвета<sup>18</sup>: кальция – в кирпично-красный, стронция – в карминово-красный, бария – в желто-зеленый.

### Нахождение в природе

Бериллий принадлежит к числу довольно распространенных. На долю бериллия приходится  $1,2 \cdot 10^{-3}$  % общего числа атомов земной коры. Известны около 30 минералов бериллия, важнейшим из которых является берилл  $Be_2Al_2(Si_6O_{18})$ . Богатые месторождения берилла встречаются очень редко<sup>19</sup>. Еще реже встречаются минералы *хрило-*

<sup>18</sup> В атомных спектрах ЩЗМ присутствуют интенсивные линии в видимой области спектра, глаз человека воспринимает их как окраску.

<sup>19</sup> Различно окрашенные примесями прозрачные разновидности берилла известны как драгоценные камни. Сюда относятся темно-зеленые (от примеси соединений хрома) изумруды, голубые аквамарины, розовый воробьевит, золотистый гелиодор. Хорошие изумруды очень редки и считались самыми дорогими из всех драгоценных камней. Крупнейший естественный изумруд весил 1795 карат. Кристаллы аквамарина достигают иногда гигантских размеров: самый крупный из них весил 100 кг.

*берилл*  $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$  и *фенакит*  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ . Большая часть бериллия земной коры распылена в качестве примесей к минералам ряда других элементов, особенно алюминия. Бериллий содержится также в глубинных осадках морей и золе некоторых каменных углей.

Содержание в земной коре магния составляет 1,4 %, элемент этот является одним из наиболее распространенных. Магний встречается на земной поверхности главным образом в виде углекислых минералов *доломита*  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  и *магнезита*  $\text{MgCO}_3$ . Первый иногда образует целые горные хребты, второй также встречается в очень больших количествах. Под слоями различных наносных пород совместно с залежами каменной соли иногда находятся и легкорастворимые минералы Mg, из которых наиболее важен *карналит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , служащий обычным исходным сырьем для получения металлического магния. В большинстве своих первичных минералов магний тесно связан с кремнеземом. Таковы, например, *оливин*  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  и реже встречающийся *форстерит*  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . На поверхности Земли он легко образует водные силикаты, примером которых может служить *серпентин*  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Кроме различных минералов и горных пород, соединения магния постоянно содержатся в водах океана, а также в растительных и животных организмах. Живое вещество содержит магний в количествах порядка сотых долей процента, а в состав хлорофилла входит до 2 % Mg.

На долю кальция приходится 1,5 % общего числа атомов земной коры, тогда как содержание в ней радия очень мало ( $8 \cdot 10^{-12}\%$ ). Промежуточные элементы – стронций (0,008%) и барий (0,005%) – стоят ближе к кальцию.

Помимо различных силикатных пород Ca, Sr и Ba встречаются главным образом в виде своих труднорастворимых углекислых и сернокислых солей, каковыми являются минералы:

$\text{CaCO}_3$ – кальцит;	$\text{CaSO}_4$ – ангидрит;
$\text{SrCO}_3$ – стронцианит;	$\text{SrSO}_4$ – целестин;
$\text{BaCO}_3$ – витерит;	$\text{BaSO}_4$ – тяжелый шпат.

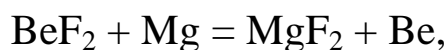
Углекислый кальций в виде известняка и мела иногда образует целые горные хребты. Значительно реже встречается окристаллизованная форма  $\text{CaCO}_3$  – мрамор. Для сернокислого кальция наиболее типично нахождение в виде минерала гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), месторождения которого нередко обладают громадной мощностью. Кроме перечисленных выше, важным минералом кальция является флюорит

(CaF<sub>2</sub>). Для стронция и бария сернокислые минералы более распространены, чем углекислые.

Месторождения радия связаны с урановыми рудами (причем на 1000 кг урана руда содержит лишь 0,3 г радия).

### *Получение*

Бериллий из природного сырья переводят в растворимый в воде фторид BeF<sub>2</sub>, далее восстанавливают магниетермией при 1000–1200 °С:

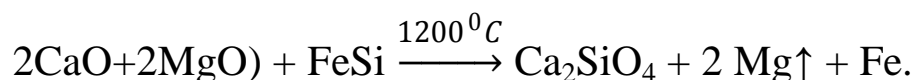


очищают полученный металл зонной плавкой.

Также Be может быть получен электролизом его расплавленных солей, для этого обычно пользуются смесью BeCl<sub>2</sub> и NaCl.

Среди металлов второй группы больше всего производится магния.

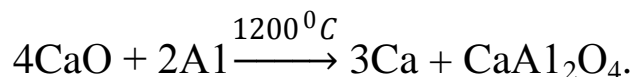
Прокаливанием доломита, получают смесь оксидов магния и кальция, которую затем восстанавливают. В качестве восстановителя используют кокс (С) или феррокремний:



Процесс проводят в никелевых реакторах при пониженном давлении, магний отгоняют в виде пара, затем конденсируют.

Может быть получен магний и электролизом его расплавленных солей.

Щелочноземельные металлы получают электролизом расплавов хлоридов (с добавкой фторидов для понижения температуры плавления) или алюмотермическим методом из оксидов:



### *Химические свойства*

**Бериллий** значительно отличается по свойствам от остальных элементов второй группы

Особенность химических свойств связаны со следующими факторами:

- большими значениями первого и второго ионизационного потенциалов – связи ковалентные;

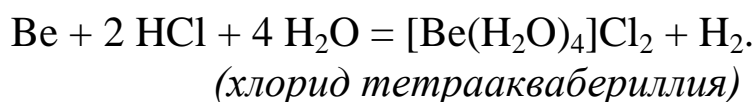
- высшая валентность равна 4 (две связи по обменному, две связи по донорно-акцепторному механизму);
- аномально большое значение отношения заряда и ионного радиуса (удельный заряд  $Z$ )  $Z = + 2/0,034 = 58,8$  (для магния – 27,3, для кальция – 19,2, для стронция – 16,6, для бария – 15).

Это приводит к диагональной аналогии с алюминием<sup>20</sup>.

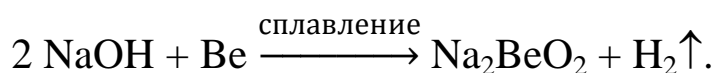
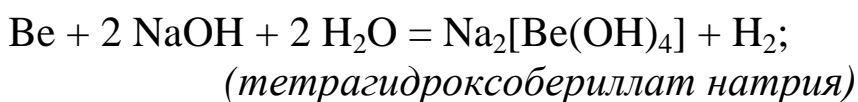
Бериллий наименее активен из элементов 2 группы. На воздухе он покрыт оксидной пленкой. При нагревании на воздухе Ве сгорает с образованием оксида ВеО. В компактном состоянии воспламеняется на воздухе при температуре около 900 °С.

Легко соединяется с галогенами, а при нагревании также с серой и азотом. Реакции сопровождаются большим выделением тепла.

Бериллий легко растворим в разбавленных кислотах, не являющихся окислителями (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.), но с HNO<sub>3</sub> бериллий реагирует только при нагревании. В HF бериллий легко растворяется:



Растворы сильных щелочей растворяют бериллий (разбавленные при нагревании, а концентрированные уже на холоду) с образованием соответствующих бериллатов, например:



В соответствии со своим электродным потенциалом должен был бы разлагать воду. Но при обычных температуре такое разложение практически не происходит. Обусловлено это малой растворимостью оксида, образующего защитный слой на поверхности металла. По характеру и толщине оксидной пленки бериллий подобен алюминию.

С водным раствором аммиака бериллий не реагирует.

Бериллий не реагирует с H<sub>2</sub>.

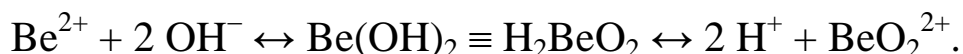
*Оксид бериллия* представляет собой тугоплавкий порошок. В кислотах он легко растворим. Оксид бериллия растворим также в сильных щелочах.

---

<sup>20</sup>  $E^0_{\text{Al}} = -1,67$ ;  $E^0_{\text{Be}} = -1,70$ .

Сплавленный оксид бериллия хорошо проводит тепло и устойчив к температурным колебаниям. Он обладает большим электрическим сопротивлением даже при высоких температурах. Сделанные из него тигли выдерживают нагревание до 2000 °С и химически стойки по отношению почти ко всем металлам, кислотам (кроме HF) и растворам щелочей. Широкое применение находим BeO в ядерной энергетике.

Белый аморфный *гидроксид бериллия* очень малорастворим в воде (ПР=10<sup>-22</sup>). Be(OH)<sub>2</sub> имеет амфотерный характер и диссоциирует по суммарной схеме:



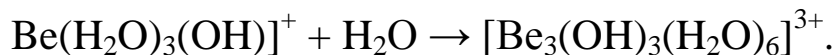
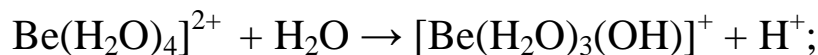
Ввиду слабости кислотных свойств Be(OH)<sub>2</sub> (K<sub>a</sub>= 2·10<sup>-30</sup>) соли с анионом BeO<sub>2</sub><sup>2-</sup> (*бериллаты*) в водном растворе очень сильно гидролизуются и существуют только в твердом состоянии:



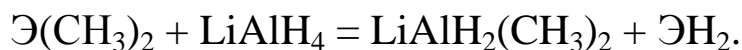
Основные свойства Be(OH)<sub>2</sub> выражены гораздо отчетливее кислотных (K<sub>осн</sub> = 3·10<sup>-8</sup>). В соответствии со своим химическим характером Be(OH)<sub>2</sub> растворяется и в сильных щелочах, и в кислотах.

При нагревании гидроксида бериллия на воздухе он начинает терять воду при температуре выше 230 °С, но полное обезвоживание достигается лишь при 500 °С.

Большинство *солей бериллия* хорошо растворимо в воде. Растворы содержат бесцветные ионы Э<sup>2+</sup>. Присутствие иона Be<sup>2+</sup> придает жидкости сладковатый вкус. Соли Be заметно гидролизуются водой уже при обычных температурах. Гидролиз протекает ступенчато с образованием полиядерных комплексов, например:



*Гидрид бериллия* представляет собой белые твердые вещества, нелетучие и имеющие характер полимеров. Он нерастворим в эфире и может быть получен по схеме:

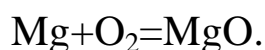


Соли Be – комплексные соединения (К.Ч.=4):



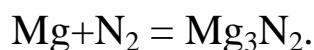
Гидрид устойчив на сухом воздухе, но разлагается бурно водой. Подобно другим гидридам металлов, он является сильным восстановителем. Все соединения бериллия очень ядовиты.

Магний при нагревании на воздухе сгорает с образованием оксида MgO:



В компактном состоянии магний воспламеняется на воздухе при температуре около 650 °С. На очень сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и в фотографии («магниева вспышка»).

Легко соединяется с галогенами, а при нагревании также с серой и азотом:



С водородом магний непосредственно соединяется при нагревании под давлением.

Магний почти не взаимодействует с холодной водой, но медленно выделяет из нее водород при кипячении.

Магний легко растворим в разбавленных кислотах, не являющихся окислителями. В плавиковой кислоте (HF) магний практически нерастворим (из-за образования на его поверхности защитного слоя малорастворимого  $\text{MgF}_2$ ).

Со щелочами магний не реагирует.

С водным раствором аммиака магний почти не реагирует, но постепенно растворяется в растворе солей аммония:



*Соединения магния.* В своих соединениях магний двухвалентен.

*Оксид магния* MgO – «жженная магнезия» – представляет собой весьма тугоплавкий порошок ( $T_{\text{пл.}} = 2850 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Получают его, прокаливая карбонат (магнезит или доломит):





При хранении на воздухе MgO постепенно поглощает влагу и CO<sub>2</sub>, переходя в Mg(OH)<sub>2</sub> и MgCO<sub>3</sub>.

MgO – основной оксид, реагирует с кислотами. Однако он растворим в кислотах тем труднее, чем сильнее он был предварительно прокален. Такое снижение реакционной способности обусловлено укрупнением кристаллов. MgO является исходным продуктом для изготовления различных огнеупорных изделий и искусственных строительных материалов

*Гидроксид магния* Mg(OH)<sub>2</sub> – белый аморфный порошок, плохо растворяется в воде (ПР=10<sup>-11</sup>). Растворенная часть Mg(OH)<sub>2</sub> диссоциирована по типу основания (K<sub>осн</sub>=3·10<sup>-3</sup>).

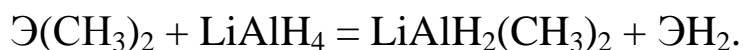
В соответствии со своим химическим характером гидроксид магния растворяется только в кислотах.

Гидроксид магния встречается в природе (минерал брусит). Помимо кислот, он растворим в растворах солей аммония, что имеет значение в аналитической химии.

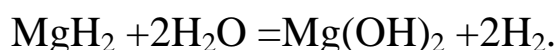
Большинство *солей магния* хорошо растворимо в воде. Растворы содержат бесцветные ионы Э<sup>2+</sup>. Присутствие иона Mg<sup>2+</sup> сообщает жидкости горький вкус<sup>21</sup>. Соли Mg и сильных кислот гидролизуются водой лишь при нагревании раствора.

Почти все галогениды Mg расплываются на воздухе и легко растворимы в воде. Исключением является MgF<sub>2</sub>, растворимость которого весьма мала (0,08 г/л). Большинство солей выделяется из растворов в виде кристаллогидратов MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и т. д. При их нагревании происходит отщепление части галогеноводородной кислоты и остаются труднорастворимые в воде основные соли.

*Гидрид магния* представляет собой белое твердое вещество, нелетучее и имеющее характер полимеров. Он нерастворим в эфире и может быть получен по схеме:



Гидрид магния устойчив на сухом воздухе, но медленно разлагается водой:



Термический распад наступает около 300 °С:

---

<sup>21</sup> Морская вода имеет горько-соленый вкус из-за солей магния.



Подобно другим гидридам металлов, он сильный восстановитель.

**Щелочноземельные металлы** характеризуются почти одинаковыми значениями электроотрицательности и энергии ионизации, что приводит к аналогии свойств.

Кальций, стронций и барий энергично взаимодействуют с активными неметаллами уже при обычных условиях. С менее активными (такими, как азот, водород, углерод, кремний и др.) щелочноземельные металлы реагируют при более или менее сильном нагревании. Реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты. Активность взаимодействия в ряду Ca–Sr–Ba возрастает.

При нагревании щелочноземельные металлы взаимодействуют с другими металлами, образуя сплавы, в состав которых входят различные интерметаллические соединения.

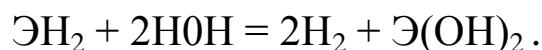
Взаимодействие с водой, даже на холоде, сопровождается растворением, поскольку при этом образуются более или менее растворимые гидроксиды. Активность взаимодействия с водой в ряду Ca–Sr–Ba заметно возрастает.

Вследствие высокой химической активности щелочноземельные металлы хранят под керосином в запаянных сосудах (кальций в плотно закрывающихся металлических банках).

На воздухе кальций и его аналоги покрываются пленкой, наряду с нормальными окислами (ЭО) частично содержащей также пероксида (ЭО<sub>2</sub>) и нитриды (Э<sub>3</sub>N<sub>2</sub>).

В своих соединениях рассматриваемые элементы двухвалентны.

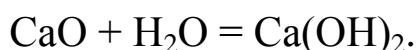
Особенно интересны гидриды ЭН<sub>2</sub>, образующиеся при нагревании кальция и его аналогов в токе сухого водорода. Соединения эти имеют типичный ионный характер, причем анионом является отрицательно заряженный водород. Водой они энергично разлагаются по схеме:



Оксиды кальция и его аналогов (ЭО) представляют собой белые тугоплавкие вещества, энергично присоединяющие воду с образованием белых гидроксидов Э(ОН)<sub>2</sub>. Последние являются сильными основаниями, довольно хорошо растворимыми в воде. По ряду

Ca–Sr–Ba основной характер гидроокисей усиливается. Параллельно с этим быстро растет их растворимость.

Оксид кальция (негашеная известь, или «кипелка») и продукт ее взаимодействия с водой –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (гашеная известь, или «пушонка») находят широкое применение в строительном деле. С химической стороны «гашение» извести заключается в протекающем с выделением тепла присоединении к  $\text{CaO}$  воды по схеме:



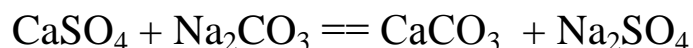
Гидрооксид кальция является наиболее дешевым, поэтому чаще всего используемым в технике сильным основанием.

Наряду с оксидами для элементов подгруппы кальция известны белые пероксиды типа  $\text{ЭO}_2$ . Из них практическое значение имеет пероксид бария ( $\text{BaO}_2$ ), применяемый, в частности, как исходный продукт для получения пероксида водорода.

При взаимодействии с кислотами оксиды и гидрооксиды щелочноземельных металлов легко образуют соответствующие соли, как правило, бесцветные. Из производных обычных минеральных кислот соли с анионами  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NO}_3$  хорошо растворимы; напротив, с анионами  $\text{F}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  малорастворимы в воде.

Наряду с рассмотренными выше солями Ca, Sr и Ba для химии этих элементов важны их известные только в растворе бикарбонаты  $\text{Э}(\text{HCO}_3)_2$ . Они образуются при взаимодействии растворенного в воде углекислого газа с нормальными карбонатами. В природных водах из бикарбонатов щелочноземельных металлов обычно содержится только  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Наличие его придает воде приятный освежающий вкус (который отсутствует у дистиллированной воды). Содержание в природной воде солей кальция и магния часто оценивают, говоря о той или иной «жесткости воды». При этом различают жесткость карбонатную («временную») и некарбонатную («постоянную»). Первая обусловлена присутствием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , реже  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Временной она названа потому, что может быть устранена простым кипячением воды: бикарбонаты при этом разрушаются, и нерастворимые продукты их распада (карбонаты Ca и Mg) оседают на стенках сосуда в виде накипи. Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния, не дающих осадка при кипячении. Наиболее обычны сульфаты и хлориды. Из них особое значение имеет малорастворимый  $\text{CaSO}_4$ , который оседает в виде очень плотной накипи.

Так как очистка воды от растворенных солей при помощи перегонки слишком дорога, в местностях с жесткой водой для ее «умягчения» пользуются химическими методами. Карбонатную жесткость обычно устраняют, прибавляя к воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве, строго отвечающем найденному по анализу содержанию бикарбонатов. От некарбонатной жесткости чаще всего освобождаются добавлением к воде соды, которая вызывает образование осадка по реакции:



В отличие от соединений кальция и стронция, все соединения бария ядовиты.

### Контрольные вопросы

1. Каково строение атомов элементов 2 группы? Каковы их валентные возможности?
2. Каковы физические свойства бериллия, магния и щелочноземельных металлов?
3. В виде каких соединений и в каком количестве присутствуют в природе бериллий, магний и щелочноземельные металлы?
4. Как в промышленности получают Be и Mg?
5. Почему бериллий по своим химическим свойствам отличается от остальных элементов подгруппы и является диагональным аналогом алюминия?
6. Опишите химические свойства оксида бериллия и его соединений.
7. Как меняется активность металлов по подгруппе? Приведите примеры.
8. Какие из металлов 2 группы взаимодействуют со щелочью? Назовите условия реакции и продукты.
9. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов II A группы? Приведите уравнения реакций.
10. Как изменяется сила оснований и их растворимость II A группе? Почему?
11. Каковы физические и химические свойства оксидов и гидроксидов бериллия, магния и щелочноземельных металлов?
12. Где применяются бериллий, магний и щелочноземельные металлы?

### 6.3. Элементы I A группы

В I A группу Периодической системы элементов входят литий  ${}^3\text{Li}$ , натрий  ${}^{11}\text{Na}$ , калий  ${}^{19}\text{K}$ , рубидий  ${}^{37}\text{Rb}$ , цезий  ${}^{55}\text{Cs}$ , франций  ${}^{87}\text{Fr}$ . Историческое название этих элементов – *щелочные металлы*, так как их гидроксиды являются щелочами. Название каждого из них следующее: Li – камень(греч.); Na – natrium «сода», «едкий натр»; K – kalium, (лат.) от араб. аль-кали – поташ; Rb – rubidus – красный (от лат.), Cs<sup>22</sup> – caesius – небесно-голубой (от лат.); Fr<sup>23</sup> – Франций.

#### Строение атомов

Электронная конфигурация последнего электронного уровня щелочных металлов  $ns^1$ . Возможна степень окисления только +1. Валентность 1, может быть 4 за счет свободных p-орбиталей (в комплексных соединениях).

Радиус атомов возрастает вниз по группе (табл. 18). Это увеличение меньше при переходе от калия к рубидию и далее к цезию. Сказывается d-сжатие.

Ионные радиусы ( $r_{\text{ион.}}$ ) щелочных металлов значительно меньше металлических ( $r_{\text{мет.}}$ ), это связано с потерей единственного валентного электрона.

Таблица 18

#### Атомные характеристики щелочных металлов

Элемент	Свойство				
	Электронная конфигурация	$r_{\text{мет.}}$ , нм	$r_{\text{ион.}}$ , нм	$I_1$ , кДж/моль	ЭО
Li	[He]2s <sup>1</sup>	0,155	0,074	519,9	0,98
Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	0,189	0,102	495,6	0,93
K	[Ar]4s <sup>1</sup>	0,227	0,138	418,5	0,82
Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>	0,248	0,149	402,8	0,82
Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>	0,267	0,170	375,5	0,79
Fr	[Rn]7 s <sup>1</sup>	0,270	0,180	(380)	0,70

<sup>22</sup> Название цезия и рубидия произошло от цвета наиболее выраженной полосы в их спектрах.

<sup>23</sup> Франций – радиоактивный элемент (период полураспада наиболее стабильного изотопа  ${}^{223}\text{Fr}$  составляет 21,8 мин), по этой причине элемент малодоступен для исследований.

Первые энергии ионизации ( $I_1$ ) имеют низкие значения, что указывает на слабую связь валентного электрона с ядром, как следствие, атомы щелочных металлов легко отдают электрон с образованием ионов  $M^+$ .

Электроотрицательность (ЭО) щелочных металлов мала, их соединения с активными неметаллами являются ионными.

Маленький радиус лития и высокая плотность заряда иона  $Li^+$  приводит к тому, что литий по своим свойствам больше похож на Mg, чем на остальные щелочные металлы. Как и в случае пары Be-Al, наблюдается диагональная аналогия Li-Mg.

### **Физические свойства**

При отсутствии воздуха литий и его аналоги представляют собой серебристо-белые (за исключением желтоватого цезия) вещества с более или менее сильным металлическим блеском. На воздухе очень быстро покрываются толстой коркой оксидов, пероксидов, нитридов, карбонатов. Все щелочные металлы характеризуются небольшими плотностями, малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения и хорошей электропроводностью (табл. 19). Благодаря малой плотности, Li, Na и K всплывают на воде (Li – даже в керосине). Щелочные металлы легко режутся ножом, а твердость наиболее мягкого из них – цезия – не превышает твердость воска.

*Таблица 19*

### **Физические свойства щелочных металлов**

Свойство	Элемент				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
Твердость (алмаз = 10)	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2
Теплоемкость (вода = 1)	0,84	0,29	0,17	0,08	0,05
Электропроводность (Hg = 1)	11	21	14	8	5
$T_{пл.}, ^\circ C$	180,5	97,8	63,5	38,7	28,5
$T_{кип.}, ^\circ C$	1350	900	776	686	670

В твердом состоянии щелочные металлы образуют металлическую объемно-центрированную кристаллическую решетку. В газообразном состоянии они существуют в виде атомов или двухатомных молекул.

Пары щелочных металлов окрашены в характерные цвета: натрия – в пурпурно-красный, калия – в фиолетовый, рубидия – в оранжевый. Характерно окрашены также коллоидные растворы этих металлов (например, натрий в эфире имеет окраску от пурпурно-фиолетовой до синей, а калий – синевато-зеленую). Несветящееся пламя газовой горелки щелочные металлы и их летучие соединения окрашивают в характерные цвета, из которых наиболее интенсивен присущий натрию ярко-желтый.

Из-за высокой активности щелочные металлы в лаборатории хранят изолированно от воздуха и воды: Li, Na, K – под слоем керосина, а рубидий и цезий в запаянных ампулах. Работа со щелочными металлами требует четкого соблюдения техники безопасности.

### *Нахождение в природе*

Природные натрий и цезий являются «чистыми» элементами ( $^{23}\text{Na}$  и  $^{133}\text{Cs}$ ), литий слагается из изотопов  $^6\text{Li}$  (7,4 %) и  $^7\text{Li}$  (92,6 %), калий –  $^{39}\text{K}$  (93,22 %)  $^{40}\text{K}$  (0,01 %) и  $^{41}\text{K}$  (6,77 %), рубидий –  $^{85}\text{Rb}$  (72,2 %) и  $^{87}\text{Rb}$  (27,8 %). Все изотопы франция неустойчивы.

Натрий и калий относятся к наиболее распространенным элементам, составляя соответственно 2,64 мас.% и 2,6 мас.% от общего числа атомов земной коры. Содержание в ней лития ( $3,4 \cdot 10^{-3}$  мас.%), рубидия ( $7,8 \cdot 10^{-3}$  мас.%) и цезия ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  мас. $10^{-5}$ ) значительно меньше.

Для лития известен ряд минералов, но скопления их редки. Основные минералы лития – алюмосиликаты. Наиболее распространены сподумен  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  и лепидолит  $\text{Li}_2\text{KAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2]$ . Кроме этих минералов, литий замещает калий в широко распространенных породообразующих минералах. В морской воде 0,17 мг/л  $\text{Li}^+$

Общее число минералов натрия более 200, наиболее часто встречаются: галит (каменная соль)  $\text{NaCl}$ , мирабилит (глауберова соль)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , челийская селитра  $\text{NaNO}_3$ . В морской воде содержится 10,5 г/л  $\text{Na}^+$ .

Основные минералы калия сильвин  $\text{KCl}$ , сильвинит  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , каинит  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , карналлит  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация калия в морской воде составляет 380 мг/л.

Рубидий – типичный рассеянный элемент, его собственные минералы неизвестны, встречается вместе с другими щелочными элементами, всегда сопутствует калию. Концентрация в морской воде составляет 100 мкг/л.

Цезий также сопутствует калию в его минералах, известны и собственные редкие минералы Cs – поллуцит  $Cs[AlSi_2O_6]$ , цезиевый берилл (воробьевит)  $Be_2CsAl_2(Si_6O_{18})$ , авогадрит  $(KCs)BF_4$ .

Франций – один из редчайших элементов. Это второй самый редкий элемент в природе, после астата. Общее содержание Fr в земной коре оценивается в 340 граммов. Весь природный франций является радиогенным. В природе (в качестве продуктов радиоактивного распада урана и тория) содержатся два изотопа:  $^{223}Fr$  и  $^{224}Fr$ .

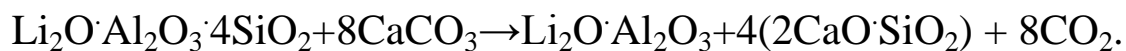
### *Получение*

Металлический *литий* получают электролизом расплавленной смеси хлоридов лития (LiCl) и калия (KCl) при 400–460 °С. Железные кожуха электролизных ванн футеруются материалами, устойчивыми к расплавленному электролиту. Анодом служат графитовые, а катодом – железные стержни.

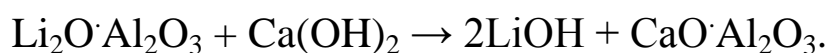
Для получения хлорида лития из природных минералов используют один из способов – щелочной или сульфатный.

#### *Щелочной способ*

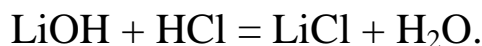
Спекают сподумен при 1150–1200 °С с CaO или  $CaCO_3$ :



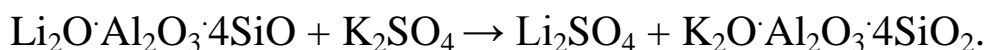
После этого «спек» выщелачивают водой в присутствии избытка извести, при этом алюминат лития разлагается с образованием гидроксида лития:



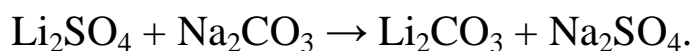
Из гидроксида лития получают хлорид:



Сульфатный (солевой) способ переработки заключается в спекании сподумена с сульфатом калия:



Далее сульфат лития растворяют в воде и из его раствора содой осаждают карбонат лития:

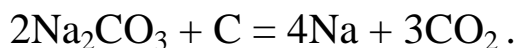




Из полученного раствора выделяют плохо растворимый карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который затем переводят в хлорид  $\text{LiCl}$ .

Очищают литий рафинированием при нагревании в вакууме.

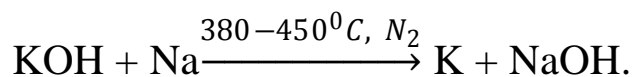
Основное практическое значение среди щелочных металлов имеет *натрий*, ежегодная мировая выработка которого составляет более 500 тыс. т. Первым промышленным способом получения натрия стала карботермическая реакция восстановления карбоната натрия углем при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (способ Девилля):



В настоящее время электролиз расплава гидроксида натрия или хлорида натрия<sup>24</sup> – основной способ получения натрия.

Калий получают электролизом расплавленных хлоридов или щелочей. Чтобы калий не взаимодействовал с хлором или кислородом, катод изготавливают из меди и над ним помещают медный цилиндр. Образовавшийся калий в расплавленном виде собирается в цилиндре. Анод изготавливают также в виде цилиндра из никеля (при электролизе щелочей) либо из графита (при электролизе хлоридов).

Важное промышленное значение имеют и методы термохимического восстановления:



Рубидий и цезий в больших масштабах почти не добываются. Для получения небольших количеств этих металлов используют нагревание в вакууме их хлоридов с металлическим кальцием.

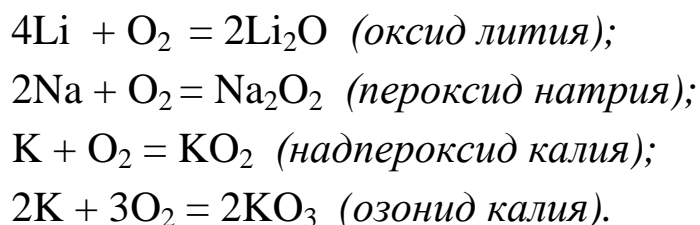
### *Химические свойства*

По химическим свойствам щелочные металлы исключительно реакционноспособны (причем активность их по направлению от лития к цезию обычно возрастает). Во всех своих соединениях они одновалентны.

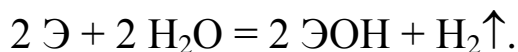
При обычных условиях щелочные металлы взаимодействуют с кислородом, рубидий и цезий со взрывом. Продукты окисления зависят от активности металла: литий окисляется с образованием оксида, натрий – пероксида, калий, рубидий и цезий образуют надпероксиды и озониды:

---

<sup>24</sup> См.: Основы общей и неорганической химии. Ч. I. С. 153.

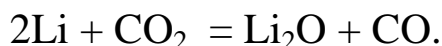


Располагаясь в крайней левой части ряда стандартных электродных потенциалов, они энергично взаимодействуют с водой:



При реакции с Li и Na выделение водорода не сопровождается его воспламенением, у K оно уже происходит, а у Rb и Cs взаимодействие протекает во взрывом.

При обычных условиях щелочные металлы взаимодействуют с углекислым газом:



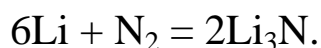
Остальные взаимодействуют следующим образом:



При наличии следов влаги щелочные металлы воспламеняются в атмосфере хлора. Взаимодействие Cs, Rb и K с жидким бромом сопровождается сильным взрывом, тогда как Na и Li при обычных температурах реагируют только поверхностно. С иодом реакции протекают подобным же образом, но менее энергично. Во всех случаях взаимодействия с галогенами продуктом реакции является соответствующая соль (ЭГал).

Образование сульфида  $\text{Э}_2\text{S}$  при растирании щелочного металла с порошком серы сопровождается взрывом. При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды ЭН, имеющие характер типичных солей, в которых отрицательным ионом является водород  $\text{H}^-$ .

С азотом легко реагирует только литий:



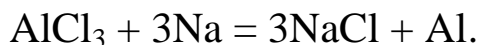
Образование его нитрида медленно идет в атмосфере азота уже при обычных температурах, обычно эту реакцию проводят при  $350^\circ\text{C}$ . При нагревании лития или натрия с углем или ацетиленом образуются ацетилениды  $\text{Li}_2\text{C}_2$  и  $\text{Na}_2\text{C}_2$ . Калий, рубидий и цезий

карбидов не образуют, однако с графитом могут образовывать соединения включения состава  $C_nM$  ( $n=8, 24, 36, 48, 60$ ).

С рядом металлов (Ag, Au, Cd, Zn, Pb) натрий сплавляется, тогда как с другими (Al, Fe, Ni, Cr, Mn) сплавов не образует. Все щелочные металлы растворимы в ртути (хуже других – литий), причем с повышением температуры растворимость увеличивается. Сплавы щелочных металлов с Hg – амальгамы – используют в как восстановители при проведении синтезов.

Щелочные металлы растворимы в жидком аммиаке (безводном) и некоторых органических аминах. Из раствора лития в жидком аммиаке был выделен нейтральный аммиакат  $Li(NH_3)_4$ , аналогичный подобным же соединениям щелочноземельных металлов, из раствора натрия в пиридине – темно-зеленый комплекс  $Na(C_5H_5N)_2$

Щелочные металлы могут восстанавливать другие металлы из их солей и оксидов:



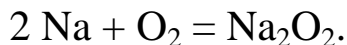
Все щелочные металлы бурно реагируют с кислотами.

#### *Соединения щелочных металлов*

При сгорании щелочных металлов в избытке кислорода образуются соединения следующего состава и цвета:

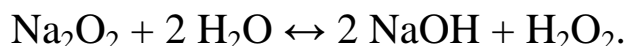


Практическое применение находит главным образом пероксид натрия ( $Na_2O_2$ ). Технически его получают окислением при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  распыленного металлического натрия:



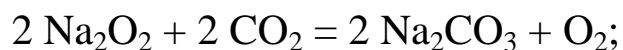
Пероксид натрия представляет собой порошок или крупинки желтоватого цвета.

Взаимодействие  $Na_2O_2$  с водой сопровождается гидролизом:



На выделении  $H_2O_2$  при этой реакции основано использование пероксида натрия для отбелики различных материалов.

Взаимодействие  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с диоксидом углерода происходит по схеме:



служит основой применения пероксида натрия как источника кислорода в изолирующих противогазах и на подводных лодках. С легко окисляющимися веществами пероксид натрия реагирует настолько энергично, что взрыв может иногда последовать уже при простом соприкосновении.

Термическое разложение пероксида натрия начинает становиться заметным уже с  $400^\circ\text{C}$ :



При взаимодействии  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с водой происходит сильное разогревание, обусловленное образованием гидрата  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Известно также кристаллическое соединение состава  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , теряющее воду при хранении в эксикаторе над серной кислотой. Аналогичное соединение калия кристаллизуется без воды. Оба вещества могут быть получены путем обработки соответствующих гидроксидов крепким пероксидом водорода при  $0^\circ\text{C}$ .

При сжигании лития в токе кислорода наряду с  $\text{Li}_2\text{O}$  образуется также небольшое количество пероксида лития –  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . В индивидуальном состоянии он может быть получен взаимодействием кипящего раствора  $\text{LiOH}$  (2 г/л) с 30 %-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образующийся осадок состава  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  промывают спиртом и затем выдерживают под вакуумом над фосфорным ангидридом (что ведет к потере и  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Термическое разложение пероксида лития наступает около  $300^\circ\text{C}$ :



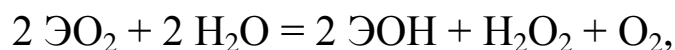
Нехарактерные для  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  пероксиды  $\text{Э}_2\text{O}_2$  могут быть получены в виде белых (или желтоватых) осадков действием точно рассчитанного количества кислорода на растворы соответствующих металлов в жидком аммиаке. Избытком кислорода они легко переводятся в надпероксиды  $\text{ЭO}_2$  (причем промежуточно образуются смеси  $\text{Э}_2\text{O}_2$  и  $\text{ЭO}_2$  в том числе состава  $\text{Э}_2\text{O}_3$ ). По окислительным свойствам все пероксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$  других щелочных металлов похожи на пероксид натрия.

Характерные для K, Rb и Cs надпероксиды  $\text{ЭO}_2$  могут быть получены сжиганием металлов на воздухе. Они представляют собой твердые желтые вещества, кристаллические решетки которых подобны решетке  $\text{CaC}_2$ .

Термический распад надпероксидов становится заметным при температуре около  $400\text{ }^\circ\text{C}$ :



С водой они реагируют по схеме:



а со способными окисляться веществами реакции протекают настолько бурно, что могут сопровождаться взрывом.

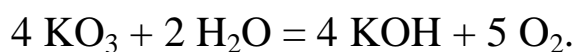
Нагреванием  $\text{Na}_2\text{O}_2$  до  $400\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением кислорода в 150 атм может быть получен надпероксид натрия  $\text{NaO}_2$  аналогичный соответствующим производным K, Rb и Cs, но менее устойчивый. Это желтый гигроскопичный порошок, быстро разлагающийся во влажном воздухе.

Кроме пероксидных производных, для Na, K, Rb и Cs, известны озониды. Вещества эти образуются в виде оранжево-красной корки на поверхности омываемых током озона твердых гидроксидов.

Образование лучше всего изученного озонида калия протекает по суммарной схеме:



Водой он мгновенно разлагается:



Нормальные оксиды щелочных металлов (за исключением  $\text{Li}_2\text{O}$ ) могут быть получены только косвенным путем. Они представляют собой твердые вещества следующих цветов:

$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{O}$
белый	белый	белый	желтый	оранжевый.

Оксид лития гидратируется сравнительно медленно. Напротив, оксиды остальных щелочных металлов энергично реагируют с водой:



Взаимодействие сопровождается большим выделением тепла.

Гидроксиды щелочных металлов Э-О-Н кристаллические вещества белого цвета, гигроскопичные, на воздухе расплываются. Хорошо растворяются в воде и спирте (табл. 20).

Таблица 20

### Свойства гидроксидов щелочных металлов

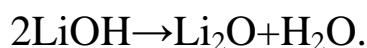
Гидроксид	$T_{пл}$ °С	$L^{25}$ , г /100г $H_2O$ (15 °С)	$L$ ,г /100г $H_2O$ (100 °С)
LiOH	473	12	18
NaOH	323	42	337
KOH	405	107	179
RbOH	385	180	980
CsOH	343	386	Более 1000

Растворение в воде сопровождается выделением большого количества теплоты.

ЭОН – сильные основания – щелочи. С увеличением радиуса катиона их сила возрастает. В воде щелочи диссоциируют практически нацело:

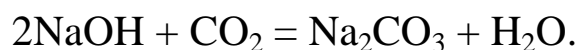


LiOH в отличие от других щелочей разлагается при нагревании:



Гидроксид лития выделяется из раствора в виде кристаллогидрата –  $LiOH \cdot H_2O$ .

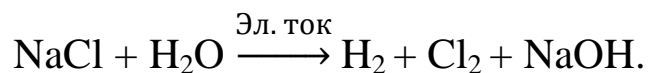
Все щелочи (даже в твердом виде) легко взаимодействуют с углекислым газом, превращаясь в карбонаты:



Взаимодействуют они и с кислотами, и кислотными оксидами с образованием солей щелочных металлов.

Некоторые металлы (Al, Zn, Be) вытесняют из щелочей водород.

Получают щелочи в промышленности электролизом водных растворов хлоридов:



<sup>25</sup> L – растворимость.

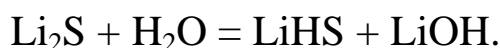
*Галогениды* щелочных металлов – бесцветные, кристаллические вещества. LiF – малорастворим, кристаллогидратов не образует. LiCl, LiBr, LiI – гигроскопичны, расплываются на воздухе, образуют кристаллогидраты  $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . NaГал, КГал, CsГал, RbГал – хорошо растворимы, ионные, имеют высокие  $T_{\text{пл.}}$ , не гигроскопичны, кристаллогидратов не образуют.

Прочность связи Li–Гал в ряду F–Cl–Br–I уменьшается.

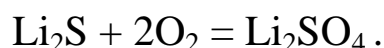
Растворы галогенидов лития способны обратимо поглощать из воздуха аммиак, амины, пары воды и другие газы. Применяются в кондиционерах воздуха.

### *Сульфиды щелочных металлов*

$\text{Li}_2\text{S}$  бесцветное твердое вещество, гидролизуется в растворе:

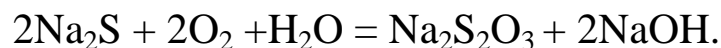


Сухой сульфид лития окисляется кислородом воздуха до сульфата:



Полисульфидов сульфид лития не образует.

Остальные  $\text{Э}_2\text{S}$  гидролизуются медленно, окисляются до тиосульфатов:

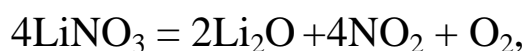


Сульфиды натрия, калия, рубидия и цезия образуют полисульфиды:

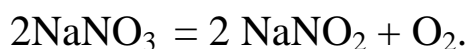


Соли кислородсодержащих кислот – кристаллические вещества, белого цвета. Уменьшается устойчивость солей в ряду: сульфат, карбонат, нитрат и ряду К, Na, Li. Причиной является уменьшение доли ионности связи.

Нитраты щелочных металлов при нагревании разлагаются:



но остальные:



Большинство кислородсодержащих солей щелочных металлов хорошо растворяются в воде. Малорастворимые  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KClO}_4$ .

## Контрольные вопросы

1. Каково строение атомов элементов 1 группы? Каковы их валентные возможности?
2. Каковы физические свойства щелочных металлов?
3. В виде каких соединений и в каком количестве присутствуют в природе щелочные металлы?
4. Как в промышленности получают Li?
5. Как в промышленности получают K и Na?
6. Почему литий по своим химическим свойствам отличается от остальных элементов подгруппы и является диагональным аналогом магния?
7. Опишите химические свойства лития и его соединений.
8. Как меняется активность металлов по подгруппе? Приведите примеры.
9. Какие соединения получаются при взаимодействии щелочных металлов с кислородом? Каковы их свойства?
10. Как изменяются сила гидроксидов щелочных металлов и их растворимость?
11. Каковы физические и химические свойства оксидов и гидроксидов щелочных металлов?
12. Где применяются щелочные металлы и их соединения?



## 7. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 7.1. Общие свойства d-элементов

Химические свойства элементов побочных подгрупп (их называют так же переходными элементами) связаны с особенностями строения их атомов.

В атомах элементов подгрупп III B, IV B, VB, VI B, VII B, VIII B, IB, II B идет последовательное заполнение электронами предвнешней d-орбитали (табл. 21).

Таблица 21

#### Структура электронных оболочек атомов d-металлов

<sup>21</sup> Sc (Скандий)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	<sup>26</sup> Fe (Железо)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
<sup>22</sup> Ti (Титан)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	<sup>27</sup> Co (Кобальт)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
<sup>23</sup> V (Ванадий)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	<sup>28</sup> Ni (Никель)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
<sup>24</sup> Cr (Хром)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	<sup>29</sup> Cu (Медь)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$
<sup>25</sup> Mn (Марганец)	$s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	<sup>30</sup> Zn (Цинк)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Особенности химических и физических свойств d-элементов объясняются следующими факторами:

1. В образовании химической связи могут участвовать электроны 9 орбиталей (одной s, трех p, пяти d). Количество электронов на внешнем электронном уровне меньше количества орбиталей. Поэтому энергетически выгоднее электроны отдать и образовать устойчивую электронную оболочку предыдущего инертного газа, чем принять электроны. Таким образом, *все d-элементы являются металлами.*

2. Большое количество валентных электронов приводит к тому, что почти все d-металлы проявляют переменные степени окисления. Практически для всех характерна степень окисления +2. Высшая степень окисления соответствует номеру группы за исключением элементов VII B группы. Только Os и Ru проявляют высшую степень окисления +8.

3. В отличие от элементов главных подгрупп, устойчивость соединений d-металлы в высшей степени окисления возрастает вниз по группе.

4. Для d-металлов и их соединений очень характерны окислительно-восстановительные реакции.

5. У каждого d-металла есть соединения с различными кислотно-основными свойствами.

6. Наличие в атоме d-орбиталей приводит к тому, что элементы побочных подгрупп становятся комплексообразователями. Химия d-металлов – это во многом химия комплексных соединений.

7. Заполнение предвнешних орбиталей при неизменности внутренних приводит к близости химических свойств. Особенно близки свойства у элементов одной подгруппы 5 и 6 периода (Zr – Hf; Nb – Ta; Mo – W). Эти элементы называют шринк-аналогами или «близнецами». Еще большее сходство обнаруживается у f-элементов – лантаноидов и актиноидов.

Для атомов переходных элементов отмечаются две тенденции, определяющие их химические свойства. С одной стороны, заполняющиеся внутренние d- и f-орбитали по мере увеличения количества электронов на них способствуют экранированию внешних s- электронов, и они должны проще «уходить» из атома, то есть быть менее связанными с ядром. С другой стороны, заполнение d и f-орбиталей приводит к уменьшению радиуса атома (d- и f-сжатие) и увеличению связи внешних электронов с ядром.

Все переходные элементы делят на три ряда: I ряд Sc – Zn, II ряд Y – Cd, III ряд La – Hg. Элементы II и III вследствие f-сжатия близки по своим свойствам.

Наиболее устойчивыми электронными оболочками являются нацело или наполовину заполненные оболочки, для d-металлов наиболее устойчивыми будут  $d^5$  и  $d^{10}$ . Из-за этого d-металлы проявляют вторичную периодичность, например, для элементов с оболочками  $d^1$ - $d^5$  наиболее устойчивы высшие степени окисления, для элементов с оболочками  $d^6$ - $d^{10}$  наиболее устойчивы низшие степени окисления.

Для примера рассмотрим свойства d-металлов подгрупп VI В (подгруппа хрома), VIII В (триада железа) и I В (подгруппа меди).

## **7.2. Элементы V В подгруппы. Хром, молибден, вольфрам**

### ***Нахождение в природе***

По содержанию в земной коре Cr (0,02 %), молибден ( $3 \cdot 10^{-4}$  %) и вольфрам ( $6 \cdot 10^{-4}$  %) относятся к довольно распространенным элементам. Встречаются они исключительно в виде соединений.

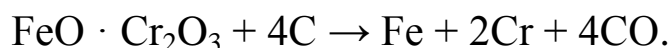
Основной рудой хрома является природный хромистый железняк –  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Из молибденовых руд наиболее важен минерал молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), из руд вольфрама – минералы вольфрамит ( $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ ) и шеелит ( $\text{CaWO}_4$ ).

Помимо молибденовых руд, источником молибдена служат также некоторые молибденосодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды.

### *Получение*

Основные пути получения металлов из их руд:

1. Восстановление из оксидов углеродом (карботермия).
2. Восстановление более активными металлами (металлотермия) или водородом.
3. Электролиз солей (получение наиболее чистых металлов).
4. Карботермия железосодержащих руд (получение сплавов феррохром, ферромolibден, ферровольфрам):



### *Физические свойства*

В компактном виде элементы подгруппы хрома представляют собой серовато-белые блестящие, твердые и тяжелые металлы. Чистые Cr, Mo и W пластичны (наименьшая пластичность у вольфрама). Очень чистые металлы хорошо поддаются механической обработке, но уже следы примесей сообщают им твердость и хрупкость. Технический хром очень тверд. Молибден и вольфрам значительно мягче. Важнейшие физические константы сопоставлены в табл. 22.

*Таблица 22*

### **Физические свойства хрома, вольфрама и молибдена**

Свойство	Cr	Mo	W
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °С	1875	2615	3387
Температура кипения, °С	2570	4830	5370
Относительная электропроводность (Hg = 1)	5	20	18

В рядах d-элементов от III группы к VI возрастает температура плавления металлов, хром, молибден и вольфрам являются самыми тугоплавкими металлами в своих рядах, а вольфрам самый тугоплавкий среди всех металлов.

### *Характеристика атомов. Валентные возможности*

Электронное строение атомов Cr и Mo соответствует их потенциальной шестивалентности уже в основном состоянии (табл. 23). Напротив, атом W сам по себе четырехвалентен, но возбуждение его шестивалентного состояния требует затраты лишь 33,5 кДж/моль. Радиус атомов возрастает незначительно, электроотрицательности остаются практически одинаковыми у этих трех металлов.

Таблица 23

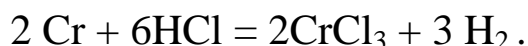
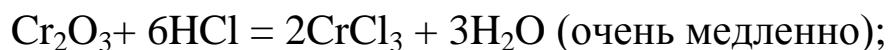
### **Атомные характеристики элементов VI В группы**

Элемент	Строение валентного энергетического уровня	$r_{мет.}, \text{ нм}$	ЭО	$E_{M/M^{3+}}, \text{ В}$	Степень окисления
Cr	$4s^1 3d^5$	0,127	1,6	-0,71	(0,+2),+3, (+4), +6
Mo	$5s^1 4d^5$	0,139	1,8	-0,2	
W	$6s^2 4f^{14} 5d^4$	0,140	1,7	0,11 (W/W <sup>6+</sup> 0,68 В)	

### *Химические свойства*

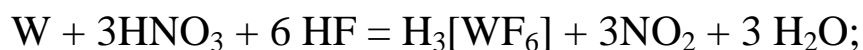
Простые вещества химически инертны из-за тонкой и прочной оксидной пленки.

Без пленки реагируют с кислотами:



Хром не реагирует с концентрированной серной и азотной кислотами. Молибден и вольфрам покрыты пленками кислотных оксидов –  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ , которые в кислотах не растворяются. Поэтому эти металлы кислотоустойчивы.

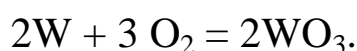
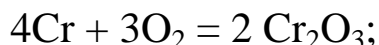
Все реагируют с «царской водкой» и смесью азотной и плавиковой кислот:



Молибден и вольфрам сплавляются со щелочами в присутствии окислителей:



В виде порошков сгорают в кислороде (компактный Cr горит при 2000 °C):

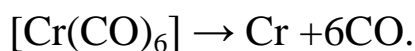


При нагревании реагируют с галогенами, S, Se, Te, P, C, Si, B.

С большинством металлов образуют твердые растворы и интерметаллиды.

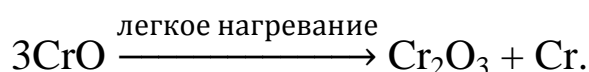
### *Соединения хрома, молибдена и вольфрама*

Комплексные соединения металлов VII В группы с диоксидом углерода называются карбонилы. В карбонилах металлы находятся в нулевой степени окисления. Получаются они при взаимодействии CO с металлами или их солями при повышенных температурах и давлении, например,  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  пентакарбонилхром,  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  гексакарбонилхром,  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  гексакарбонилмолибден,  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  гексакарбонилвольфрам. Карбонилы твердые вещества, легко возгоняются, токсичны. При термическом разложении карбонилы получают очень чистые металлы:

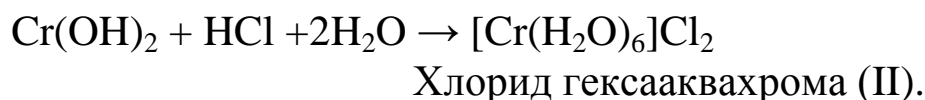


Соединения  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Mo}^{+2}$  и  $\text{W}^{+2}$  немногочисленны и неустойчивы.

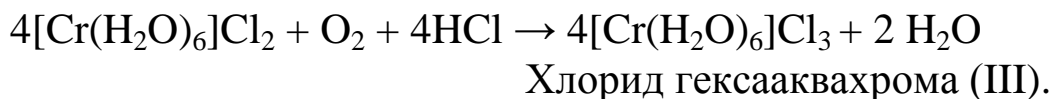
Известен малоустойчивый оксид хрома (II) CrO, более стабильные галогениды состава  $\text{CrCl}_2$ . Все эти соединения легко окисляются или разлагаются:



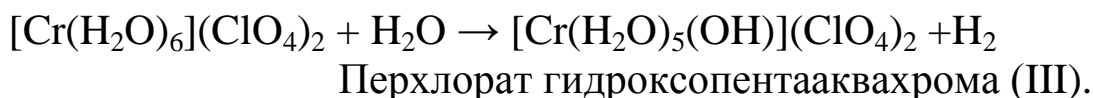
Гидроксид хрома (II) – основной оксид, реагирует с кислотами. В водных растворах образуются аквакомплексы голубого цвета:



В присутствии кислорода, растворенного в воде, очень быстро образуется комплексное соединение  $\text{Cr}^{3+}$  зеленого цвета:



В отсутствие окислителя в растворе окисляются медленно даже водой:

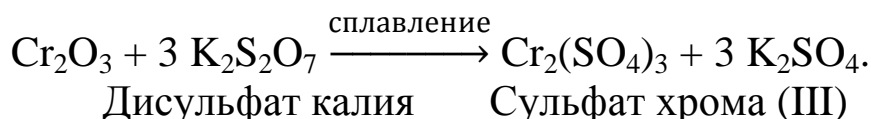
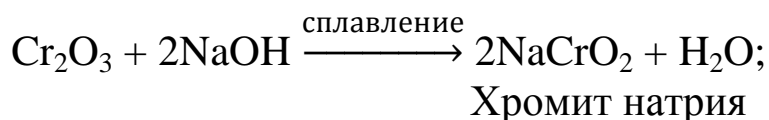


Для молибдена и вольфрама степень окисления +2 еще более неустойчива.

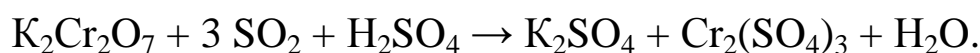
Степень окисления +3 характерна для хрома. Оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – порошок темно-зеленого цвета. В лаборатории его получают разложением при нагревании бихромата аммония или калия:



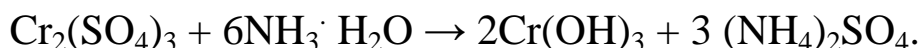
Оксид хрома (III) не растворяется в воде, не реагирует с растворами кислот и щелочей. Однако при высокой температуре он сплавляется как со щелочами, проявляя кислотные свойства, так и с солями кислот, проявляя свойства основного оксида:



Таким образом, оксид хрома (III) является амфотерным оксидом. Как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , так и отвечающие ей соли обычно получают не из металла, а путем восстановления производных шестивалентного хрома, например, по реакции:



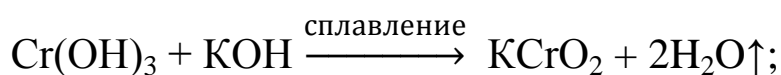
Действием раствора аммиака на раствор соли хрома (III) получается темно-зеленый гелеобразный осадок малорастворимого в воде гидроксида хрома (III)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ :



Гидроксид имеет переменный состав. Правильнее его состав написать  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Как и оксид, он проявляет амфотерные свойства: с кислотами образует соли трехвалентного хрома, а при действии сильных щелочей – соли хромистой кислоты  $[\text{HCrO}_2]$  с анионом  $\text{CrO}_2^-$ , называемые хромитами. Например:



В водных растворах образуются только комплексные соли хрома и хромиты, так как соли типа  $\text{KCrO}_2$  легко гидролизуются с образованием гидроксокомплексов:

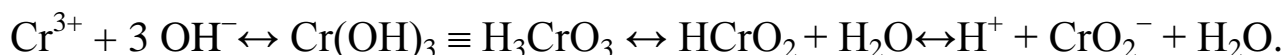


Хромит калия сиреневого цвета



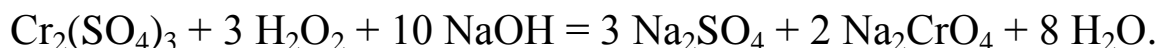
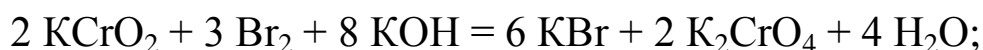
Гексагидроксохромит водорода зеленого цвета

Таким образом, для растворенной части гидроксида хрома одновременно имеют место следующие равновесия:



При добавлении кислот ( $\text{H}^+$ ) эти равновесия смещаются влево, при добавлении щелочей ( $\text{OH}^-$ ) – вправо.

В щелочной среде производные трехвалентного хрома довольно легко окисляются до хроматов свободными галогенами, пероксидом водорода и другими сильными окислителями:



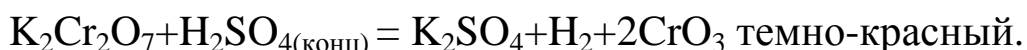
Однако под действием кислорода воздуха окисление не идет.

В противоположность хрому, для Mo и W трехвалентное состояние не характерно, и из относящихся сюда соединений известны лишь немногие. При нагревании  $\text{MoCl}_5$  до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  в токе водорода образуется  $\text{MoCl}_3$ , представляющий собой темно-красное кристаллическое вещество, нерастворимое не только в воде, но и в соляной кислоте. Аналогичные по составу черные бромид и иодид могут быть получены прямым синтезом из элементов, а желтоватый фторид – взаимодействием  $\text{MoF}_5$  с молибденом при нагревании.

Соединения в степени окисления +6 наиболее типичны для молибдена и вольфрама, но устойчивы и для хрома. Так при окислении молибдена и вольфрама кислородом при высокой температуре образуются оксиды (VI):



Оксид хрома (VI) получается лишь при отнятии воды у бихроматов или хроматов:



Все эти оксиды при обычных условиях – твердые вещества, проявляют свойства типичных кислотных оксидов. Растворяясь в воде, они образуют кислоты:



Хромовая кислота

Растворимость  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  в воде очень мала, но в щелочах они растворяются с образованием солей молибденовой и вольфрамовой кислот.

Молибденовая и вольфрамовая кислоты представляют собой почти нерастворимые порошки белого ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) или желтого ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) цвета. При нагревании обе кислоты легко отщепляют воду и переходят в соответствующие оксиды.

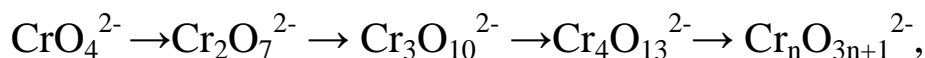
По ряду Cr–Mo–W сила кислот  $\text{H}_2\text{EO}_4$  уменьшается.

Многочисленны соли этих кислот: хроматы, молибдаты и вольфраматы. Большинство солей высших кислот хрома, молибдена и вольфрама малорастворимо в воде. Хорошо растворимы хроматы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ), молибдаты и вольфраматы ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ). Хромо-



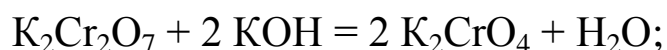
вокислые соли окрашены, как правило, в светло-желтый цвет иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ , молибдаты и вольфраматы бесцветны.

В растворах хроматов с увеличением концентрации образуются многочисленные полисоединения с анионами:



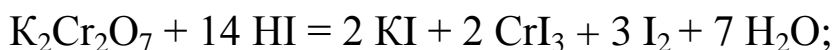
окраска которых переходит от желтой к кирпично-красной.

В щелочной среде наиболее устойчивы хроматы, в кислой среде – бихроматы и полихроматы:

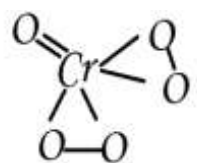


У Mo и W тенденция образовывать полиионы еще ярче выражена, образуются длинные и разветвленные цепи, например,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ .

Все хроматы сильные окислители, особенно в *кислой среде*:



В щелочной среде с пероксидом водорода образуется пероксид хрома  $\text{CrO}_5$ :



Обладающая очень сильным окислительным действием смесь равных объемов насыщенного раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  («хромовая смесь») применяется в лабораториях для мытья химической посуды.

В противоположность хрому шестивалентные Mo и W даже в кислой среде могут быть восстановлены только сильными восстановителями. В частности, при действии водорода в момент выделения на растворы соответствующих солей последовательно образуются различно окрашенные соединения низших степеней окисления. При

восстановлении соединений  $\text{Mo}^{+6}$  и  $\text{W}^{+6}$  образуются соединения переменной валентности:



### *Физиологическое действие*

Хром – один из биогенных элементов, постоянно входит в состав тканей растений и животных. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови.

Металлический хром практически нетоксичен, но металлическая пыль хрома раздражает ткани легких. Соединения хрома (III) вызывают дерматиты. Соединения хрома (VI) токсичны, канцерогены. ПДК хрома (VI) в атмосферном воздухе –  $0,0015 \text{ мг/м}^3$ .

Молибден улучшает работу антиокислителей, в том числе витамина С. Важный компонент системы тканевого дыхания. Усиливает синтез аминокислот, улучшает накопление азота. Молибден входит в состав ряда ферментов. При недостатке молибдена наблюдается ослабление иммунной системы. Пыль молибдена и его соединений раздражает дыхательные пути.

Физиологическая роль вольфрама в организме человека неизвестна. Вольфрам не является высокотоксичным. Однако у людей, сталкивающихся с вольфрамом на производстве, возможны случаи как острого, так и хронического отравления. Основным объектом токсического воздействия – органы дыхания. При длительном воздействии вольфрама отмечается расслаивание и ломкость ногтей, шелушение кожи, дерматиты.

## **7.3. Элементы VIII В группы. Триада железа.**

### **Платиновые металлы**

В VIII группу побочную подгруппу входят 9 элементов: триада железа – железо  ${}_{26}\text{Fe}$ , кобальт  ${}_{27}\text{Co}$ , никель  ${}_{28}\text{Ni}$  и шесть платиновых металлов.

### *Нахождение в природе*

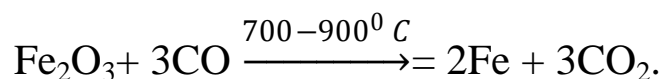
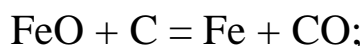
Fe один из самых распространенных элементов, занимает 4 место (после O, Si, Al), кларк его равен 5,1 %. Кобальта и никеля мно-

го меньше –  $3 \cdot 10^{-3} \%$  и  $8 \cdot 10^{-3} \%$  соответственно. Основные минералы элементов триады железа:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит (магнитный железняк),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – лимонит,  $\text{FeS}$  – пирротин,  $\text{FeS}_2$  – пирит,  $\text{FeAsS}$  – арсенопирит,  $\text{FeCO}_3$  – сидерит,  $\text{CoAsS}$  – кобальтин,  $\text{NiS}$  – никелин,  $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$  – пентландит.

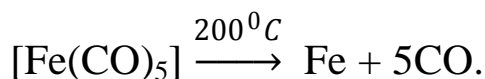
Платиновые металлы относятся к редким и рассеянным элементам, их общее содержание не превышает  $10^{-6} \%$ . Самые редкие в земной коре родий и иридий. Наиболее распространен осмий. Для земной коры характерно самородное состояние платиновых металлов, а у Rh, Pd, Os и Pt известны также немногочисленные соединения с серой, мышьяком и сурьмой. Собственно минералы платиновых металлов не образуют месторождений, перспективных для промышленной разработки. Эти минералы преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа.

### *Получение металлов триады железа*

Железо восстанавливают из оксида углеродом (коксом или оксидом углерода (II)):

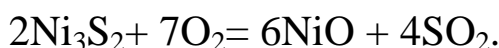
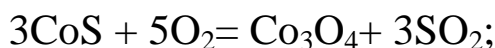


Сверхчистое железо получают разложением его пентакарбонила:

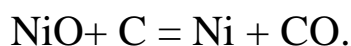
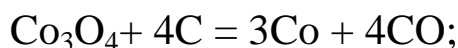


Для получения кобальта и никеля используют пирометаллургический и гидрометаллургический методы.

В пирометаллургии первой стадией служит обжиг сульфидов:



Образовавшиеся оксиды восстанавливают углеродом или водородом. На второй стадии получают никель и кобальт, загрязненные друг другом:



Для получения чистых металлов их необходимо разделить.

Гидрометаллургический метод заключается в растворении руды в серной, соляной кислотах или в аммиаке. Затем получившиеся сульфаты, хлориды или аммиакаты очищают и восстанавливают металлы электролизом растворов.

### ***Строение атомов и степени окисления***

У элементов триады железа последовательно заполняется электронами 3d-подуровень шестым, седьмым и восьмым электроном. Характеристики атомов элементов этой группы представлены в табл. 24.

*Таблица 24*

### **Характеристики атомов элементов VIII В группы**

Элемент	Строение атома	R, нм	$I_1$ , кДж/моль	$E_{Э/Э^{2+}}$ , В	ЭО
Железо Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	0,126	759,1	-0,44	1,8
Кобальт Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	0,125	758,1	-0,277	1,8
Никель Ni	[Ar]4d <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	0,124	736,2	-0,25	1,8
Рутений Ru	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	0,133	710,3	+0,45	2,0
Родий Rh	[Kr]5s <sup>1</sup> 4d <sup>8</sup>	0,134	719,5	+0,6	2,1
Палладий Pd	[Kr]5s <sup>0</sup> 4d <sup>10</sup>	0,137	803,5	+0,987	2,1
Осмий Os	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>6</sup>	0,135	819,8	+0,7	2,1
Иридий Ir	[Xe]6s <sup>2</sup> 5d <sup>7</sup>	0,136	868,1	+1,0	2,1
Платина Pt	[Xe]6s <sup>1</sup> 5d <sup>9</sup>	0,138	868,1	+1,2	2,2

В своих соединениях элементы VIII В подгруппы проявляют степени окисления: Fe +2, +3, +6; Co и Ni +2 и +3; Ru и Os +8, +6; реже +4 и +3; Rh и Ir +6, +4, +3, +2; Pd и Pt +2 +4.

### ***Физические свойства***

Железо – ковкий, вязкий металл, серебристого цвета, ферромагнетик<sup>26</sup>. Кобальт – твердый металл серебристо-белый, слегка желто-

<sup>26</sup> Ферромагнетик – вещество, которое при температуре ниже точки Кюри (определенной критической температуры), способно обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля.

ватый с розоватым или синеватым отливом, ферромагнетик. Никель – пластичный, ковкий, серебристо-белый металл, не тускнеет на воздухе, ферромагнетик (табл. 25).

Таблица 25

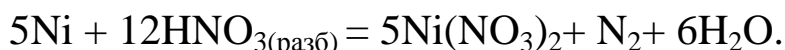
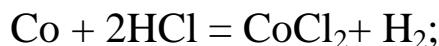
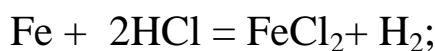
### Физические свойства металлов VIII В группы

Металл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	T <sub>плавл.</sub> , °C	Металл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	T <sub>плавл.</sub> , °C	Металл	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	T <sub>плавл.</sub> , °C
Fe	7,874	2085	Co	8,900	2041	Ni	8,902	1999
Ru	12,45	2334	Rh	12,41	1960	Pd	12,02	1552
Os	22,61	3050	Ir	22,50	2443	Pt	21,45	1769

Платиновые металлы серебристо-белые, тугоплавкие. По механическим свойствам они заметно различаются: платина мягкая, пластичная, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу; почти так же пластичен палладий; осмий и рутений хрупкие, иридий – очень твердый прочный. За химическую инертность, редкость и красивый вид платиновые металлы наряду с серебром и золотом называют благородными металлами. Часто платиновые металлы разбивают на 2 триады: легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий и платина).

### Химические свойства элементов триады железа

Железо, кобальт и никель – металлы средней активности. Все достаточно активно реагируют с разбавленными кислотами:



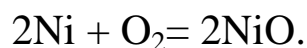
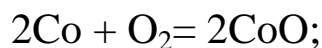
Кобальт легко растворяется в щавелевой и лимонной кислотах (за счет образования комплексных соединений).

Железо пассивируется концентрированными серной (более 70 %) и азотной кислотами. Не реагируют с концентрированной HNO<sub>3</sub> и кобальт с никелем из-за образования на их поверхности прочной оксидной пленки.

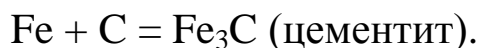
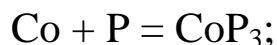
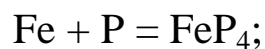
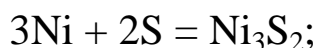
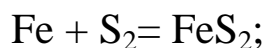
Эти металлы не растворяются в растворах щелочей, однако с расплавами щелочей реагируют.

Компактные чистые металлы устойчивы к действию воды, кислорода и даже сухого  $\text{Cl}_2$  при обычных условиях.

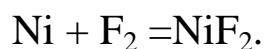
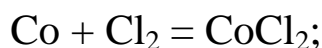
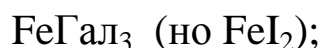
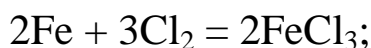
Порошки реагируют с кислородом при нагревании (мелкодисперсное чистое железо пирофорно<sup>27</sup>):



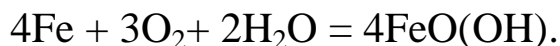
Реагируют с неметаллами и многими металлами при нагревании:



Реагируют с галогенами:



Железо ржавеет, то есть окисляется на воздухе:



Наличие примесей снижает устойчивость к окислению (электрохимическая коррозия)<sup>28</sup>. Например,  $\text{Fe} | \text{Cu}$

---

<sup>27</sup> Пирофорность – способность твердого материала в мелкоизмельченном состоянии к самовоспламенению на воздухе при отсутствии нагрева.

<sup>28</sup> См.: Основы общей и неорганической химии. Ч. 1, раздел 4.2.

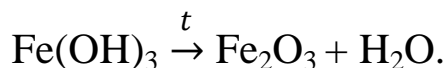


На меди:



Оксиды ЭО и Э<sub>2</sub>О<sub>3</sub> непосредственно не образуются (при окислении – смесь оксидов – фазы переменного состава).

При разложении солей и гидроксидов можно получить FeO, CoO, NiO и только Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

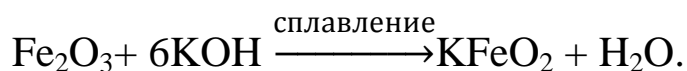
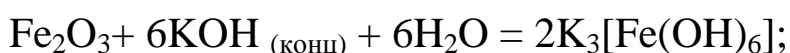
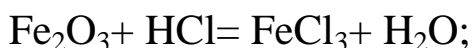


Оксиды Co (III) и Ni (III) неустойчивы, легко разлагаются при нагревании:



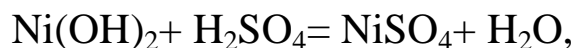
Для Fe и Co характерны оксиды состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые представляют собой соединения состава ЭО·Э<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

ЭО не растворимы в воде, легко реагируют с кислотами с образованием солей, с растворами щелочей не реагируют, то есть проявляют свойства основных оксидов:

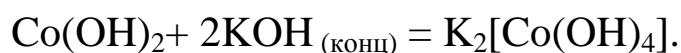


Феррит калия

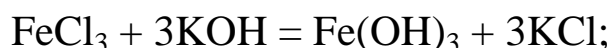
Гидроксиды железа (II), кобальта (II) и никеля (II) проявляют преимущественно основные свойства:

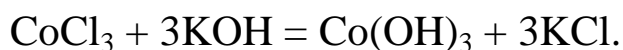


но гидроксид кобальта (II) амфотерен:



Гидроксиды железа (III), кобальта (III) и никеля (III) получают при взаимодействии солей железа (III) и кобальта (III) со щелочами:

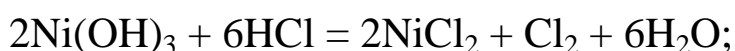
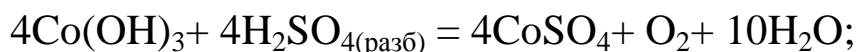




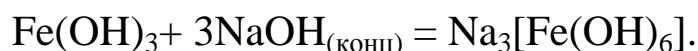
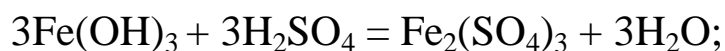
Для никеля степень окисления +3 нехарактерна и его можно получить, лишь в присутствии окислителей:



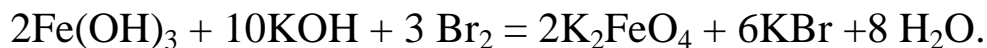
Соединения  $\text{Co}^{3+}$  и особенно  $\text{Ni}^{3+}$  сильные окислители, тогда как соединения  $\text{Fe}^{3+}$  – слабые окислители только в кислой среде:



Гидроксид железа (III) проявляет слабо выраженные амфотерные свойства:



У железа существуют соединения в степени окисления +6. Так, при окислении гидроксида железа (III) сильным окислителем в щелочной среде образуются соли несуществующей железной кислоты – ферраты:



Ферраты сильные окислители (сильнее хроматов), неустойчивы, легко разлагаются при небольшом нагревании:



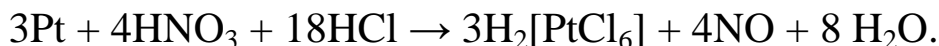
### *Химические свойства платиновых металлов*

Все платиновые металлы химически довольно инертны, особенно в компактном виде. Однако в виде мелкодисперсного порошка они легко адсорбируют серу, галогены и другие неметаллы. Наибольшей химической активностью среди платиновых металлов обладает осмий.

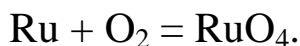
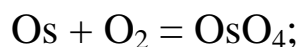
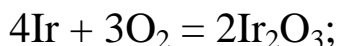
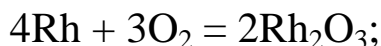
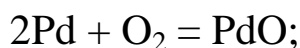
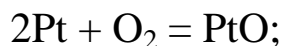
На компактные родий и иридий «царская водка» не действует. Палладий легко растворяется при нагревании в  $\text{HNO}_3$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием нитрата  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и сульфата  $\text{PdSO}_4$ . На



Pt эти кислоты не действуют. Платина растворяется лишь в «царской водке» с образованием хлоридных комплексов:

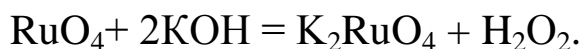


При окислении металлов кислородом воздуха образуются оксиды различного состава:

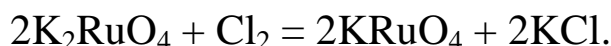


Оксиды осмия (VIII) и рутения (VIII) летучи, пары их имеют неприятный запах и ядовиты. Восстановители переводят их в  $\text{RuO}_2$  и  $\text{OsO}_2$  или в металлы.

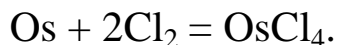
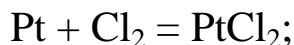
Со щелочами  $\text{RuO}_4$  образует рутенаты:



При действии хлора  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  превращается в перрутеноат калия:



С фтором и другими галогенами платиновые металлы легко реагируют при нагревании, образуя галогениды с разной степенью окисления. Например,



В растворах платиновые металлы существуют только в виде многочисленных комплексных соединений.

## 7.4. Элементы I В группы. Подгруппа меди

Подгруппа меди включает в себя 3 элемента: медь  $_{29}\text{Cu}$ , серебро  $_{47}\text{Ag}$  и золото  $_{79}\text{Au}$ .

Латинское название меди *Cuprum* произошло от названия острова Кипр, где уже в III тысячелетии до н. э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди.

Русское «серебро», польское «srebro», болгарское «сребро», от старославянского «сьребро» – «блестящий. По-гречески серебро – «ἄργυρος», «árgyros» означает «белый», «блистающий». Отсюда происходит и его латинское название – «Argentum».

Латинское название золота *aurum* означает «желтое». Слово это хорошо сопоставляется с древнеримским *auriga* или *ausosa* (утренняя заря, восточная страна, восток). Праславянское «zolto» («золото») «желтый».

### *Нахождение в природе*

Содержание меди в земной коре оценивается величиной – 0,003 %, доля серебра составляет только  $2 \cdot 10^{-6}$  %, а золота –  $5 \cdot 10^{-8}$  %.

Медь встречается в самородном состоянии и в виде многочисленных минералов, например:  $\text{Cu}_2\text{S}$  – халькозин (медный блеск),  $\text{CuFeS}_2$  – медный колчедан (халькопирит),  $\text{Cu}_2\text{O}$  – куприт (красная медная руда),  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  – малахит.

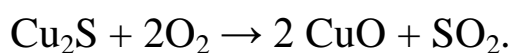
Серебро встречается главным образом в виде самородного или сульфидов и чаще всего совместно с сернистыми рудами других металлов.

Из природных соединений золота с другими элементами наиболее характерны теллуристые минералы, например калаверит ( $\text{AuTe}_2$ ) и др. Однако более обычной формой природного нахождения золота является самородное состояние в виде вкраплений в горных породах, россыпей золотого песка и отдельных самородков, иногда значительной массы.

### *Получение*

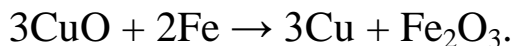
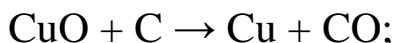
*Медь* получают двумя основными способами: пирометаллургическим и гидрометаллургическим.

При пирометаллургическом методе выплавка меди из ее сернистых руд слагается из нескольких стадий. Прежде всего руду обжигают на воздухе для удаления серы:



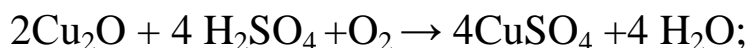
Обожженную руду с добавкой флюсов переплавляют затем в отражательных печах. При этом пустая порода и часть железа переходят

дят в шлак, а  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  и небольшие количества других примесей сплавляются в «штейн» (который собирается на дне печи). Последний переводят в специальные конверторы, где медь восстанавливают:



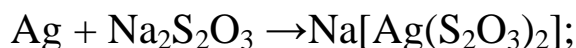
Получаемая черновая медь содержит обычно 95–98 %  $\text{Cu}$ . От большей части имеющихся в ней примесей она может быть освобождена переплавкой на поду отражательной печи, причем получается «штыковая медь» с содержанием до 99,7 %. Так как очистка («рафинирование») меди электролизом обходится дороже, ею пользуются лишь тогда, когда необходимо получить особенно чистый металл.

Гидрометаллургический процесс основан на обработке руд кислотами или аммиаком:



Из образующегося разбавленного раствора медной соли металл вылепляют затем либо электролизом, либо действием металлического железа.

Большая часть добываемого в настоящее время *серебра* получается при переработке не собственно серебряных руд, а содержащих примеси  $\text{Ag}$  сернистых руд  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$ . Из руд, бедных другими металлами,  $\text{Ag}$  часто получают путем обработки их раствором цианида натрия или тиосульфата натрия при доступе воздуха. При этом серебро переходит в раствор, из которого может быть выделено действием металлического цинка. Окончательную очистку  $\text{Ag}$  производят чаще всего путем электролиза:



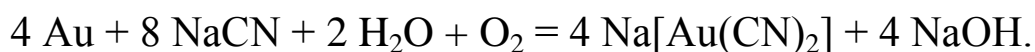
*Золото* получают тремя основными методами:

1) Отмывкой водой самородного золота. При среднем содержании золота эксплуатируемых ныне месторождений всего лишь в 0,001 % отделение его от пустой породы старым, основанным на

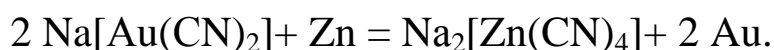
различии плотностей, способом отмывки водой становится неэкономичным.

2) Ртутным методом, который основан на образовании амальгамы Au при обработке размолотой с водой породы металлической ртутью. Полученную амальгаму продавливают сквозь замшу и жидкую часть используют вновь (так как она лучше смачивает золото, чем чистая ртуть), а твердую подвергают перегонке, причем ртуть отгоняется, а золото остается в перегонном аппарате. Важнейшим недостатком ртутного способа является неполнота выделения золота, так как мельчайшие его частички плохо смачиваются ртутью и поэтому не амальгамируются.

3) Цианидный метод в отличие от ртутного позволяет практически полностью выделять золото даже из самых бедных пород. Для извлечения Au размолотую золотосодержащую породу обрабатывают при доступе воздуха очень разбавленным (0,03–0,2 %) раствором NaCN. При этом золото переходит в раствор в виде комплексной соли дицианоаурата (III) натрия:



Из раствора золото восстанавливают металлическим цинком:



Очистка полученного тем или иным путем золота от примесей («аффинаж») производится чаще всего обработкой его горячей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , или электролитически.

### ***Физические свойства***

В элементарном состоянии Cu, Ag и Au представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Их важнейшие константы представлены в табл. 26.

Все три металла характеризуются значительными плотностями, довольно высокими температурами плавления и сравнительно малой твердостью. Их тягучесть и ковкость исключительно велики. Из любого металла можно вытянуть проволоку диаметром в 0,001 мм. Путемковки или прокатки Au получают «золотую фольгу» толщиной до 100 нм. Они имеют в отраженном свете желтый, а в проходящем – зеленый цвет. По электро- и теплопроводности элементы подгруппы меди превосходят все остальные металлы.

### Физические свойства меди, серебра и золота

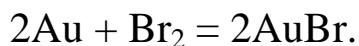
Показатель	Cu	Ag	Au
Плотность, г/см <sup>3</sup>	9,0	10,5	19,3
Твердость (алмаз = 10)	3,0	2,7	2,5
Электропроводность (Hg = 1)	57	59	40
Теплопроводность (Hg = 1)	51	57	40
Температура плавления, °С	1085	962	1064
Температура кипения, °С	2880	2160	2850

### Химические свойства

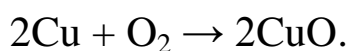
В основном состоянии элементы подгруппы меди имеют строение внешних электронных оболочек  $3d^{10}4s^1$  (Cu),  $4d^{10}5s^1$  (Ag),  $5d^{10}6s^1$  (Au) и одновалентны. Возбуждение ближайших потенциально трехвалентных состояний Cu ( $3d^9 4s^1 4p^1$ ), Ag ( $4d^9 5s^1 5p^1$ ) и Au ( $5d^9 6s^1 6p^1$ ) требует затраты соответственно 464, 673 и 502 кДж/моль.

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду Cu–Ag–Au быстро уменьшается.

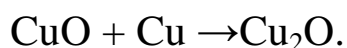
Значительно легче, чем с другими элементами, идет взаимодействие меди и ее аналогов со свободными хлором, бромом и иодом. Медь и серебро медленно соединяются с ними уже при обычной температуре. Золото подобным же образом относится к бромю, но с сухим хлором и иодом реагирует только при нагревании. В водном растворе хлора («хлорной воде») золото растворяется легко. При этих условиях реакция взаимодействия медленнее всего протекает у серебра из-за образования на его поверхности слоя труднорастворимого AgCl:



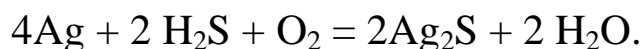
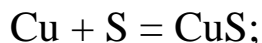
С кислородом непосредственно реагирует только медь, с образованием черного оксида меди (II):



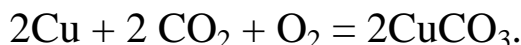
При температуре выше 1000 °С при недостатке кислорода образуется красный оксид меди (I):



Медь и серебро медленно взаимодействуют с S и H<sub>2</sub>S:



Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой гидросокарбонатов:



С водородом, азотом и углеродом Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.

В ряду напряжений все три элемента располагаются правее водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото – дальше всех остальных металлов. Поэтому в растворах таких кислот, как HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при отсутствии окислителей не растворяется даже медь.

В кислотах-окислителях (HNO<sub>3</sub>, горячая концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), медь и серебро растворяются легко:



Золото с азотной кислотой не взаимодействует, растворяется в горячей безводной H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>:



Хорошо растворяет его и «царская водка»:



Лучшим растворителем Au является насыщенная хлором соляная кислота, взаимодействующая с золотом по уравнению:



По отношению к сильным щелочам элементы подгруппы меди устойчивы.

В своих соединениях серебро главным образом одновалентно. Напротив, Cu и Au образуют по два довольно хорошо изученных ряда производных: Cu – одно- и двухвалентного, Au – одно- и трехвалент-

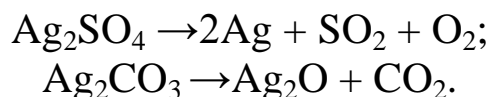
ного элемента. Более устойчивы и практически важны в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота.

Степень окисления +1 для серебра наиболее устойчива. Для Cu (I) и Au (I) стабилизируется в комплексных соединениях в присутствии лигандов – π акцепторов (CN<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

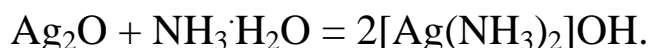
Бинарные соединения Э (I) – кристаллические, солеподобные вещества, в воде нерастворимы. Соединения Ag (I) образуются непосредственно, а Cu (I) и Au (I) при восстановлении Cu (II) и Au (III).

Для серебра в темноте устойчивы соли: AgNO<sub>3</sub>, AgClO<sub>3</sub>, AgClO<sub>4</sub> – растворимые в воде и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – нерастворимые в воде.

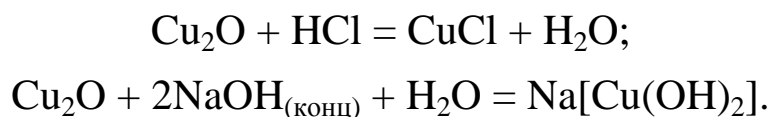
На свету и при нагревании они распадаются:



В водных растворах аммиака образуются аммиакаты [Э(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:



Оксиды типа Э<sub>2</sub>O окрашены в характерные цвета: Cu<sub>2</sub>O – красный, Ag<sub>2</sub>O – темно-бурый, Au<sub>2</sub>O – серо-фиолетовый. В воде монооксиды почти не растворимы и присоединяют ее с образованием гидроксидов ЭОН лишь незначительно. Наоборот, образующиеся при действии щелочей на соли одновалентных Cu, Ag и Au осадки гидроксидов легко отщепляют воду, частично переходя в соответствующие монооксиды. Оксиды (I) слабо амфотерны:



Однако кислотная функция ЭОН выражена несравненно слабее основной и соответствующие ей соли не выделены.

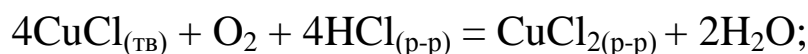
Гидроксиды ЭОН являются основаниями средней силы. Гидроксиды серебра и золота (I) неустойчивы, разлагаются в момент выделения:



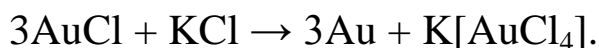
В противоположность производным щелочных металлов многие соли с катионами Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Au<sup>+</sup> окрашены даже при наличии в моле-

куле бесцветного аниона. Особенно это относится к производным  $\text{Au}^+$ , для которых характерен желтый цвет.

Соединения  $\text{Cu}$  (I) и  $\text{Au}$  (I) легко окисляются даже кислородом воздуха:



легко диспропорционируют:



Степень окисления +2 характерна только для меди. Оксид меди (II) иногда встречается в природе и легко может быть получен прокаливанием  $\text{Cu}$  на воздухе. В воде он нерастворим, а в кислотах растворяется, образуя соответствующие соли, т. е. является основным оксидом.

Отвечающий оксиду меди гидроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  выделяется в виде голубого осадка при действии избытка щелочи на растворы солей  $\text{Cu}^{2+}$ . В воде он почти нерастворим, а при нагревании легко переходит в  $\text{CuO}$ . Переход этот происходит даже при кипячении содержащей  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  жидкости.

Для гидроксида меди характерны довольно слабо выраженные основные свойства. С кислотами он дает соли, большинство которых образует кристаллогидраты  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

В достаточно разбавленных растворах цвет всех солей двухвалентной меди с бесцветными анионами сине-голубой. Напротив, окраска твердых солей  $\text{Cu}^{2+}$  различна.

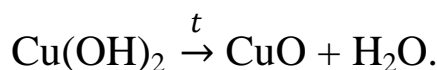
Комплексообразование для двухвалентной меди весьма характерно. С соответствующими солями щелочных металлов соли  $\text{Cu}^{2+}$  дают двойные соединения, содержащие медь в составе комплексных анионов, например,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Однако большинство последних неустойчиво и в растворе распадается на свои составные части. Значительно устойчивее очень характерный для двухвалентной меди синий комплексный катион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , образующийся при прибавлении избытка аммиака к растворам солей  $\text{Cu}^{2+}$  по реакции:



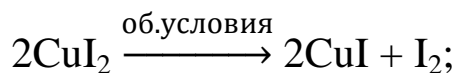
В связи с интенсивной окраской этого комплекса аммиаком можно пользоваться как реактивом на медь.



Соединения Cu(II) более устойчивы, чем Cu (I), но и они разлагаются при нагревании:

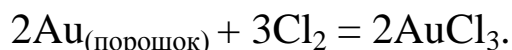


Однако иодиды, цианиды и тиоцианиды разлагаются при обычных условиях и более характерны для Cu (I):



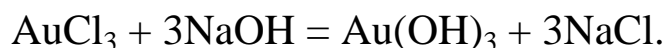
Степень окисления +3 наиболее характерна для золота. Известны: черно-бурый оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , оранжевый фторид  $\text{AuF}_3$ , красный хлорид  $\text{AuCl}_3$ , бурый бромид  $\text{AuBr}_3$ , черный сульфид  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , красно-коричневый гидроксид  $\text{Au(OH)}_3$ .

Обычным исходным продуктом для их получения служит  $\text{AuCl}_3$ , образующийся при температуре около 200 °С при действии избытка хлора на порошок золота:

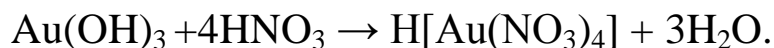
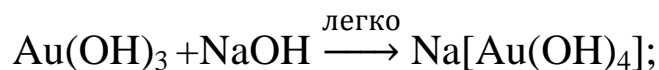


Оксид золота ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) может быть получен только косвенным путем. Он представляет собой нерастворимый в воде коричневый порошок, легко отщепляющий кислород при нагревании.

Красно-бурый гидроксид  $\text{Au(OH)}_3$  выпадает в осадок при действии сильных щелочей на крепкий раствор  $\text{AuCl}_3$ :

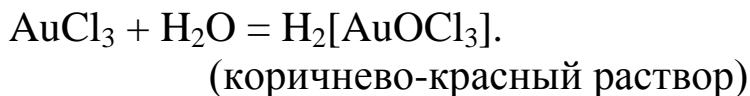


Он амфотерен, причем кислотная функция выражена сильнее основной:

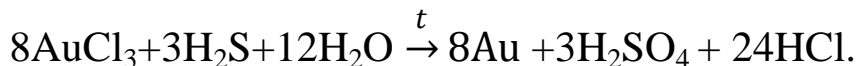
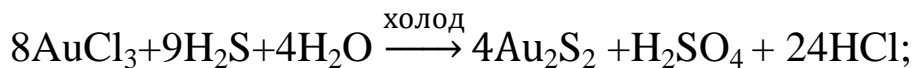


Соли  $\text{Au(OH)}_3$  с основаниями – аураны – образуются при его растворении в сильных щелочах и производятся от комплексной кислоты  $\text{H[Au(OH)}_4]$ . Соли, отвечающие основной функции  $\text{Au(OH)}_3$ , могут быть получены его растворением в сильных кислотах. Большинство производных трехвалентного золота окрашено. Чаще всего в цвета желтых оттенков.

Характерной особенностью  $\text{Au}^{3+}$  является склонность к образованию комплексных анионов. При гидролизе галогенидов образуются анионные комплексы:



При нагревании соли распадаются:



Медь и серебро проявляют степень окисления +3 только в комплексных соединениях с лигандами-окислителями, например,  $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ ;  $\text{K}[\text{AgF}_4]$ ;  $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_9[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2]$ .

Все соединения  $\text{Cu}$  (III) и  $\text{Ag}$  (III) – очень сильные окислители.

Растворимые соединения меди, серебра и золота ядовиты.

### Контрольные вопросы

1. Общие свойства металлов. Их расположение в таблице Менделеева. Твердость и пластичность металлов. Закономерности изменения значений температур плавления d- и f-металлов в подгруппах и периодах.

2. Электропроводность и теплопроводность металлов. Сплавы, общая характеристика. Примеры сплавов на основе d-элементов. Сплавы на основе железа. Свойства и применение. Техническая классификация металлов, классификация по металлическим свойствам и по химической активности.

3. Распространенность d-элементов в природе. Форма нахождения и способы получения простых веществ. Использование d-металлов в народном хозяйстве.

4. Общая характеристика d-металлов, электронная конфигурация их атомов. Характерные степени окисления. Изменения радиусов атомов и энергий ионизации в декадах и подгруппах.

5. Химическая активность d-элементов. Взаимодействие с водой, кислотами и щелочами.

6. Взаимодействие d-металлов с простыми веществами. Зависимость активности от степени дисперсности вещества. Коррозия металлов.

7. Оксиды, гидроксиды и соли d-элементов. Их получение, физические свойства, применение. Изменение кислотно-основных свойств в декадах, подгруппах и в зависимости от степени окисления d-элемента. Гидролиз солей. Окислительно-восстановительная активность соединений d-элементов.

8. Комплексные соединения d-элементов. Получение. Применение. Координационные числа. Зависимость устойчивости комплексных соединений от положения d-элемента в таблице Менделеева, от природы лиганда и заряда иона. Цвет комплексов.

9. Химические свойства хрома.

10. Как изменяется устойчивость к окислению в ряду Fe (II) –Co (II) – Ni (II)? Приведите примеры.

11. Химические свойства соединений меди.

12. Как изменяется окислительная способность в ряду Fe (III) –Co (III) – Ni (III)? Приведите примеры.

13. Сравните свойства элементов подгруппы меди со свойствами элементов I A подгруппы. Химические свойства золота и его соединений.

14. Химические свойства соединений серебра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автор надеется, что работа студентов с данным учебным пособием была полезна и позволила более успешно освоить вторую часть курса «Основы общей и неорганической химии». Работа с курсом лекций позволит подготовиться к текущему контролю знаний и экзамену. В заключение каждой лекции даны вопросы для самоконтроля. В случае пропуска аудиторной лекции, необходимо изучить тему в данном пособии, составить конспект и ответить преподавателю на эти вопросы. Примеры решения задач и задания для самостоятельной работы приведены в учебном пособии «Основы общей и неорганической химии. Часть III».

Знания основ общей и неорганической химии необходимы студентам Института пищевых производств для дальнейшего успешного усвоения аналитической химии, физической и коллоидной химии, биохимии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. / Н.С. Ахметов. – 7-е изд., стер. – М.: Высшая школа, 2009. – 742 с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл-пресс, Л.: Химия, 2005. – 240 с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М.: Интеграл-пресс, 2002. – 728 с.
4. Гольбрайх, З.Я. Сборник задач и упражнений по химии / З.Я. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М.: АСТ, 2007. – 383 с.
5. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. / Н.В. Коровин. – 11-е изд. – М.: Высшая школа, 2009. – 557 с.
6. Неорганическая химия. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 240 с.
7. Неорганическая химия. Т. 2. Химия непериодических элементов / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
8. Ступко, Т.В. Основы общей и неорганической химии: курс лекций. Ч. I / Т.В. Ступко; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2016.
9. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. / Я.А. Угай. – 4-е изд., перераб. и доп. – СПб.: ИТК Гранит, 2009. – 463 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
5. СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	4
5.1. Водород.....	4
5.2. Галогены.....	9
5.3. Элементы VI А группы.....	24
5.4. Элементы V А группы.....	44
5.5. Элементы IVA группы. Подгруппа углерода.....	75
6. СВОЙСТВА S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ I–III ГРУППЫ.....	104
6.1. Элементы III А группы.....	104
6.2. Элементы II А группы .....	120
6.3. Элементы I А группы.....	132
7. СВОЙСТВА d-ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	144
7.1. Общие свойства d-элементов.....	144
7.2. Элементы V В подгруппы. Хром, молибден, вольфрам.....	145
7.3. Элементы VIII В группы. Триада железа. Платиновые металлы.....	153
7.4. Элементы I В группы. Подгруппа меди.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	171
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	172

**ОСНОВЫ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ЧАСТЬ II**

*Курс лекций*

*Ступко Татьяна Владиславовна*

Редактор М.М. Ионина

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 5.05.2016. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать - ризограф. Усл. печ. л. 11,0 п.л. Тираж 56 экз. Заказ № 149

Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета  
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117