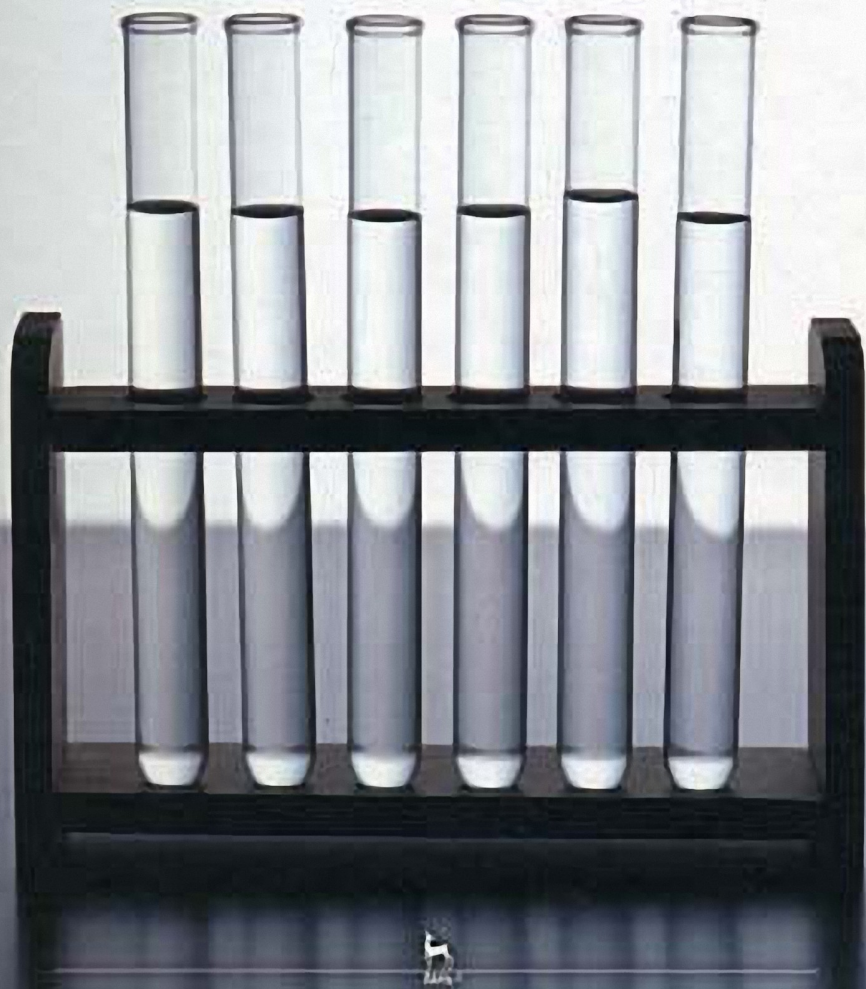

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

БИОГЕННЫЕ И АБИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

БИОГЕННЫЕ И АБИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Под редакцией
профессора *В. В. ЕГОРОВА*

Рекомендовано Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Российской Федерации по образованию в области зоотехнии и ветеринарии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям 110401 — Зоотехния и 111201 — Ветеринария



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2009

ББК 24.1

Н 52

Н 52 Неорганическая химия (биогенные и абиогенные элементы): Учебное пособие / Под ред. проф. В. В. Егорова. — СПб.: Издательство «Лань», 2010. — 320 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-0828-3

Учебное пособие соответствует государственному образовательному стандарту и типовой программе по неорганической химии для студентов сельскохозяйственных, в первую очередь ветеринарных вузов. Оно является продолжением ранее изданного курса «Теоретические основы неорганической химии» В. В. Егорова. В настоящем пособии приведена информация по химии элементов и их соединений (наиболее важная для студентов — стандартным шрифтом, менее важная — петитом), а также их применению, необходимая для освоения курса. Особое внимание обращено на био-генные элементы, их нахождение в природе и биологическую роль. Данное пособие отличается простота и компактность изложения и наличие вводной части, позволяющей «перекинуть мостик» от средней к высшей школе.

Учебное пособие предназначено для студентов ветеринарных, сельскохозяйственных и биологических специальностей.

ББК 24.1

Авторы:

**В. В. ЕГОРОВ, Е. А. ВАРЛАМОВА, Н. И. ВОРОБЬЕВА,
М. А. КОРДОНСКАЯ, Л. А. ЛЕОНОВА, В. Е. НОВИКОВ,
Л. Ф. ПЕТРАКОВА, И. Г. СИЛЬВЕСТРОВА, Л. Г. СМОЛЯНИНОВА**

Рецензенты:

зав. кафедрой химии и биохимии Харьковской государственной зооветеринарной академии, д. б. н., проф. **Г. Ф. ЖЕГУНОВ**; зав. кафедрой химии Белгородской ГСХА, д. т. н., проф. **И. И. ВАСИЛЕНКО**; зав. кафедрой органической и биологической химии МГАВМиБ им. К. И. Скрябина, д. х. н., проф. **С. Ю. ЗАЙЦЕВ**; доцент кафедры органической и биологической химии МГАВМиБ им. К. И. Скрябина, к. х. н. **Л. А. ФРОЛОВА**; доцент кафедры органической и биологической химии МГАВМиБ им. К. И. Скрябина, к. х. н. **К. Г. ЖИРНОВА**

Обложка

А. Ю. ЛАПШИН

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.
Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2010

© Коллектив авторов, 2010

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2010

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие соответствует государственному образовательному стандарту и типовой программе по неорганической химии для сельскохозяйственных, в том числе ветеринарных, вузов, и относится к ее разделу «Химия элементов и их соединений». Для освоения данного раздела необходимы знания основ химии, изложенные в первой части курса неорганической химии (В. В. Егоров. «Теоретические основы неорганической химии». СПб.: Лань, 2005).

Сведения, приведенные в данном учебном пособии, необходимы специалистам — ветеринарам, зооинженерам, биологам — для понимания роли элементов и их неорганических соединений в организме и в природе вообще. Без этого материала невозможно освоение таких дисциплин, как органическая химия и биохимия, фармакология и экология, зоогигиена и кормление, и пр.

Существенным отличием данной книги от других подобных книг являются вводные главы, которые содержат сведения об основных классах соединений и типах химических реакций, в особенности наиболее распространенных окислительно-восстановительных. Это облегчает понимание и усвоение основного материала. Главное внимание в пособии обращено на химию биогенных элементов. Вместе с тем приводятся сведения и о других элементах и соединениях (петитом), биологическая роль которых сегодня не вполне ясна.

1. КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Сегодня ученые знают около 110 химических элементов, а их соединений — несколько миллионов. Некоторые из элементов, точнее, их простые вещества известны человечеству с незапамятных времен, что связано с их доступностью в природе. Так, уже в глубокой древности углерод в виде угля использовался для обогрева, а позднее для получения высоких температур при выплавке металлов. Более 5 тыс. лет назад человек умел выделять и использовать золото и медь, олово и серебро, а также свинец, цинк и ртуть. Около III века до н. э. он научился выплавлять железо и производить из него орудия труда и оружие, а с помощью серы — отбеливать ткани.

В средние века мышьяк и сурьма, благодаря работам алхимиков, применялись и как отравляющие вещества, и для создания лекарств; а платина — для получения сплавов с золотом. XVIII век явился переломным в химии элементов. Если в XVI и XVII веках были охарактеризованы только два элемента — висмут (1529, Агрикола) и фосфор (1669, Брандт), то в XVIII открытия посыпались как из рога изобилия. Правда, в середине века были обнаружены лишь два элемента: кобальт (1735, Брандт) и никель (1751, Кроншted), зато во второй половине столетия благодаря только трудам Шееле были выделены кислород (1771), хлор (1774), марганец (1774) и вольфрам (1781). В это же время были получены и охарактеризованы из неметаллов — водород (1776, Кавендиш) и азот (1772, Резерфорд), а из металлов — иттрий (1776, Гадолин), молибден (1781, Гельм), теллур (1782, Рейхенштейн), титан (1789, Мак Грегор) и уран (1789, Клапрот). В 1797 г. Вокеленом были открыты бериллий и хром.

Но настоящий бум в химии элементов был впереди. Только за первое десятилетие XIX века было обнаружено более десяти

новых элементов: ниобий (1801, Гетчет), тантал (1802, Экеберг), палладий и родий (1803, Волластон), осмий и иридий (1803–1804, Теннант). Гей-Люссак вместе с Тенаром открыли бор (1808) и кремний (1811). Однако настоящим первооткрывателем явился Дэви. Он один, используя электролиз, в течение двух лет выделил и охарактеризовал целый спектр щелочных (натрий, калий — 1807) и щелочноземельных металлов (магний, кальций, стронций, барий — 1808).

К середине XIX века были открыты следующие неметаллы: йод (1811, Куртуа), селен (1817, Берцелиус) и бром (1826, Бальяр). Из металлов были обнаружены: Арфведсоном — литий (1817), Штрөмейером — кадмий (1817), Велером — алюминий (1827), Берцелиусом — цирконий и торий (1824 и 1828). Он же вместе с Ганом охарактеризовал церий (1814), а с Сефстромом — ванадий (1830). Чуть позже Мосандер открыл эрбий, тербий (1834) и лантан (1839), а Клаус в России — рутений (1843).

К концу XIX века, после того как Бунзен открыл рубидий (1861) и цезий (1860), Крукс — таллий (1861), а Рихтер и Рейх — индий (1863), была готова основа для создания Периодической системы элементов. Ее автором стал великий русский химик Д. И. Менделеев (1869). Правда, в его таблице были белые пятна. Из недостающих элементов три условно были названы им экабором, экасилицием и экаалюминием. Но гениальность Менделеева состояла в том, что он на основе своей таблицы предсказал свойства этих элементов, что вскоре привело к их открытию. Это известные нам сегодня, соответственно, скандий (1879, Нильсон), германий (1886, Винклер) и галлий (1875, Лекок де Буабодран). Буабодран открыл также диспрозий (1886) и самарий (1887). Несколько раньше Мариньяк обнаружил первые из лантаноидов: иттербий (1878) и гадолиний (1880).

Создание Периодической системы (к великому сожалению, приоритет Менделеева многие ученые на Западе не признают) явилось мощным толчком и к другим открытиям. В частности, Пьером и Марией Кюри были обнаружены радиоактивные элементы полоний и радий (1898). В это же время были открыты и другие неустойчивые, в том числе трансурановые элементы, например актиний (1899, Дебьери), гольмий и тулий (1879, Клеве), а также неодим и празеодим (1885, Ауер фон Вельсбах). В 1886 г. Муассан обнаружил и охарактеризовал фтор.

В таблице Менделеева не хватало группы инертных газов. Они просто не были известны в то время науке. Однако создание метода спектрального анализа позволило их вскоре обнаружить.

Приоритет в этом вопросе, безусловно, принадлежит английскому химику Рамзаю. Он в 1895 г. выделил гелий (хотя по спектрам присутствие гелия на Солнце было доказано еще в 1863 г.), вместе с Траверсом — неон, криптон и ксенон (1898), а с Рэлеем — аргон (1894). Последний из этих газов — радон — был обнаружен Резерфордом (1900).

Когда закончился бурный для химии XIX век и наступил XX век, неизвестных природных элементов осталось не так много. Это были в основном редкие и рассеянные элементы: европий (1901, Демарсе), лютеций (1907, Ауер фон Вельсбах и Урбен), протактиний (1917, Ган и Мейтнер), гафний (1923, Костер и Хевеши), рений (1925, В. и И. Ноддак), технеций (1937, Сегре и Перье), франций (1939, Пере) и астат (1940, Сегре, Кормен и Макензи).

Наступило время синтеза искусственных трансурановых элементов, в том числе актиноидов и лантаноидов. Здесь безусловен приоритет американской школы, где только Сиборг с сотрудниками получили шесть новых элементов (плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний и менделевий). А всего их сегодня насчитывается около тридцати.

Таким образом, открытие новых элементов не прекратилось. Однако теперь ведущая роль в их синтезе принадлежит физикам.

2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Все вещества подразделяются на простые и сложные. К простым относятся металлы и неметаллы. Сложные делятся на две большие группы: органические и неорганические. Основные классы неорганических соединений — оксиды, гидроксиды (основания и кислоты) и соли.

Кроме этого встречаются многочисленные, главным образом бинарные соединения, не относящиеся к этим классам, например: NH_3 — аммиак, OF_2 — фторид кислорода, CCl_4 — хлорид углерода, SiF_4 — фторид кремния, LiH — гидрид лития, CaC_2 — ацетиленид кальция. Последние два часто относят к солеподобным соединениям.

2.2. ОКСИДЫ

Классификация и номенклатура.

Оксидами называются бинарные соединения металлов или неметаллов, содержащие в качестве второго элемента кислород в степени окисления -2 . Однако имеются и другие бинарные кислородсодержащие соединения, например: K_2O_2 — пероксид калия, KO_2 — надпероксид калия, OF_2 — фторид кислорода.

У многих оксидов, кроме принятой международной номенклатуры — оксид элемента (степень окисления в скобках), существуют и тривиальные названия, например: SO_2 — оксид серы (IV), сернистый ангидрид, сернистый газ; CO — оксид углерода (II), угарный газ, окись углерода; NO_2 — оксид азота (IV), двуокись азота, бурый газ.

Большинству оксидов соответствуют либо основания, в том числе амфотерные, либо кислоты. В соответствии с этим оксиды подразделяются на основные, амфотерные и кислотные.

Последние часто называются ангидридами соответствующей кислоты. Кроме того, есть несолеобразующие оксиды. Например:

основные оксиды: Na_2O — оксид натрия; FeO — оксид железа (II); CaO — оксид кальция;

амфотерные оксиды: Al_2O_3 — оксид алюминия; Fe_2O_3 — оксид железа (III); ZnO — оксид цинка;

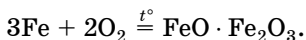
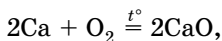
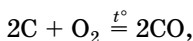
кислотные оксиды: SO_3 — оксид серы (VI), серный ангидрид; N_2O_5 — оксид азота (V), азотный ангидрид; CO_2 — оксид углерода (IV), углекислый газ, угольный ангидрид;

несолеобразующие оксиды: N_2O — оксид азота (I), закись азота (веселящий газ); NO — оксид азота (II), окись азота; CO — оксид углерода (II), угарный газ; SiO — оксид кремния (II).

К амфотерным оксидам можно отнести воду, но ее принято считать амфолитом (см. п. 2.5).

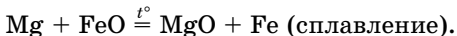
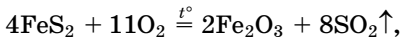
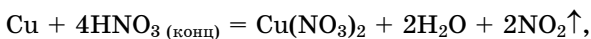
Получение.

Основной реакцией получения большинства оксидов является прямое взаимодействие простого вещества с кислородом при обычной или повышенной температуре, например:

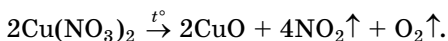
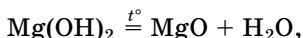
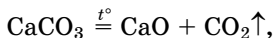


Эти реакции относятся к окислительно-восстановительным.

Существует еще ряд окислительно-восстановительных реакций, используемых в этих целях, главным образом, в лабораторной практике, например:



Часто для получения оксидов используют реакции разложения гидроксидов и солей кислородсодержащих кислот, например:

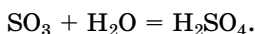
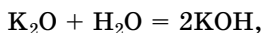


В некоторых случаях для этого используют обменные реакции, например:

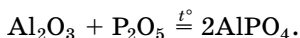
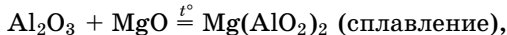
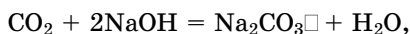
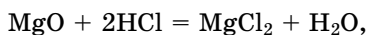
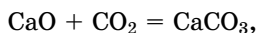


Химические свойства.

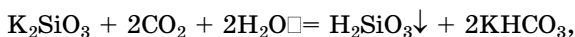
Большинство оксидов реагирует с водой с образованием соответствующих гидроксидов — оснований или кислот, например:



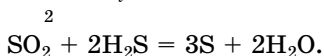
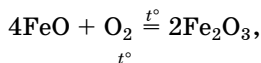
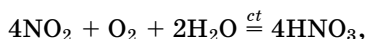
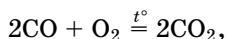
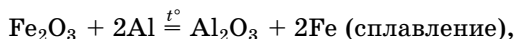
Для оксидов характерны перекрестные реакции, т. е. взаимодействие основных оксидов с кислотными и наоборот. Кроме того, основные оксиды способны к реакциям с кислотами, а кислотные — с основаниями. Амфотерные оксиды реагируют и с основаниями, и с кислотами, например:



Некоторые оксиды реагируют с солями, например:



Кроме этого, оксиды вступают в окислительно-восстановительные реакции, например:

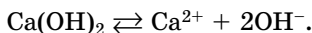


(Здесь и далее символом *ct* мы будем обозначать катализатор.)

2.3. ОСНОВАНИЯ (ГИДРОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ)

Классификация и номенклатура.

Основания — это электролиты, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов, например:



Причиной этого является значительное смещение электронной плотности связи металл–кислород в сторону последнего, что ослабляет эту связь и способствует диссоциации с отщеплением гидроксид-иона. Однако возрастание заряда (степени окисления) этого металла препятствует такому смещению электронной плотности в гидроксиде, уменьшая вероятность его диссоциации по основному механизму и увеличивая диссоциацию по кислотному механизму, например: Fe(OH)_2 — основание, Fe(OH)_3 — амфотерный гидроксид.

Хорошо растворимые в воде основания, степень диссоциации которых $\alpha > 30\%$, называются *щелочами*. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

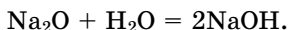
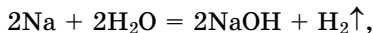
Основание называется гидроксидом данного металла (в скобках обозначается валентность металла, если она переменная), например: KOH — гидроксид калия, LiOH — гидроксид лития, Sr(OH)_2 — гидроксид стронция, Fe(OH)_2 — гидроксид железа (II), Fe(OH)_3 — гидроксид железа (III).

Основания различаются по числу гидроксидных групп в составе молекулы, например: LiOH, NaOH, KOH, RbOH — однокислотные, Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Fe(OH)_2 — двухкислотные, Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 — трехкислотные.

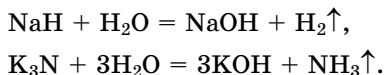
Заметим, что трехкислотные основания часто являются амфотерными, т. е. проявляющими одновременно свойства основания и кислоты.

Получение.

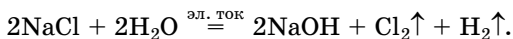
Сильные основания — щелочи — получают взаимодействием оксида металла или самого металла с водой, например:



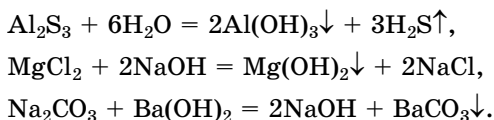
Кроме того, они образуются при взаимодействии с водой гидридов, карбидов, нитридов или фосфидов щелочных металлов, например:



В промышленности щелочи получают электролизом растворов солей (обычно галогенидов) металлов, например:

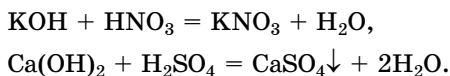


Следует также отметить реакции образования оснований в результате взаимодействия солей с водой или раствором щелочи с образованием осадков, например, нерастворимых в воде оснований:

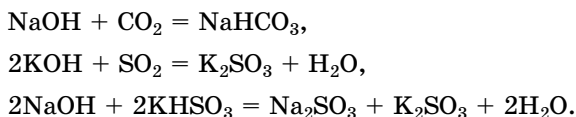


Химические свойства.

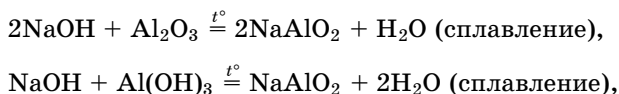
Кроме диссоциации, для всех оснований характерной является реакция нейтрализации, т. е. взаимодействие основания с кислотой, например:

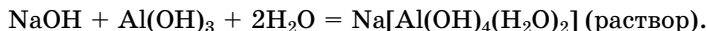


Основания вступают в реакцию с кислотными оксидами и кислотными солями, например:

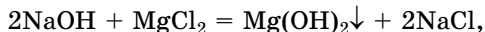


Щелочи реагируют с амфотерными оксидами и гидроксидами, например:

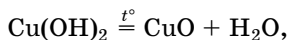




Реакции оснований с солями протекают до конца, если образуется осадок или газ, например:



Нерастворимые основания разлагаются при нагревании, например:



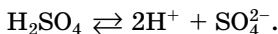
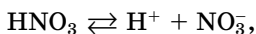
Некоторые неметаллы способны к диспропорционированию в растворах щелочей, например:



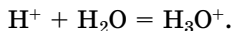
2.4. КИСЛОТЫ

Классификация и номенклатура.

Кислотами называются электролиты, диссоциирующие в растворе с образованием ионов водорода (протонную теорию и теорию Льюиса см. в «Теоретических основах неорганической химии» В. В. Егорова), например:



Образовавшийся ион водорода связывается с водой с образованием катиона гидроксония:

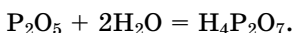
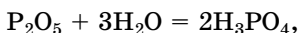
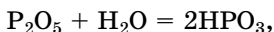


Указанный механизм диссоциации (в случае кислородсодержащих кислот) связан со свойством центрального атома неметалла (или металла в высшей степени окисления) оттягивать на себя электронную плотность связи О–Н, ослабляя ее. При этом чем выше степень окисления центрального атома, тем эта способ-

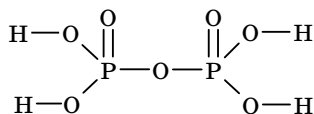
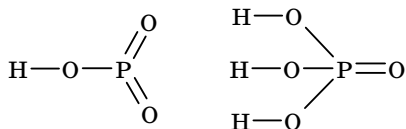
ность больше, например: $\text{HNO}_2^{(+3)}$, $\text{H}_2\text{SO}_3^{(+4)}$ — более слабые кислоты, $\text{HNO}_3^{(+5)}$, $\text{H}_2\text{SO}_4^{(+6)}$ — более сильные кислоты.

Кислоты делятся на бескислородные и кислородсодержащие. В ряду последних по мере понижения степени окисления центрального атома изменяется суффикс в названии («-оват», «-ист», «-оватист»), например: HCl — хлороводородная, H_2S — сероводородная, HClO_4 — хлорная, HClO_3 — хлорноватая, HClO_2 — хлористая, HClO — хлорноватистая.

Названия кислот, содержащих в своем составе разное число молекул воды, приходящихся на одну молекулу оксида, получают приставку «мета-» (меньшее) или «орто-» (большее), а являющихся димером, т. е. образованных двумя спаренными молекулами кислоты, — приставку «пиро-», например: HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — пирофосфорная кислота (современное название — дифосфорная),



Структуры этих кислот следующие:



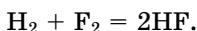
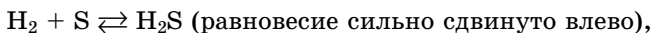
Кислоты различаются числом кислых атомов водорода в составе молекулы, т. е. способных замещаться на атомы металла, например: одноосновные — HCl , HNO_3 , HClO_3 ; двухосновные — H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 ; трехосновная — H_3PO_4 ; четырехосновная — $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Кислоты делятся на слабые ($\alpha < 3\%$), средние ($3\% < \alpha < 30\%$) и сильные ($\alpha > 30\%$). К последним относятся, как правило, сильные окислители (центральный элемент находится в высшей

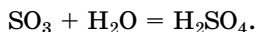
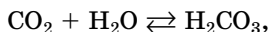
степени окисления и в Периодической системе стоит на диагонали «N—I» или правее, в основном в главной подгруппе), например: слабые — HCN, H₂CO₃, H₂S, H₂SiO₃, HClO (плюс большинство органических кислот); средние — HF, HNO₂, H₂SO₃, HClO₂; сильные — HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₃, HClO₄.

Получение.

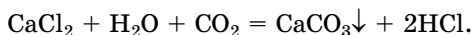
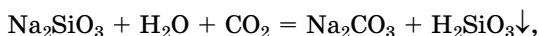
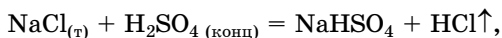
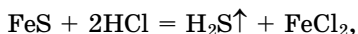
Бескислородные кислоты могут быть получены в результате реакции простых веществ с водородом с последующим растворением продукта в воде, например:



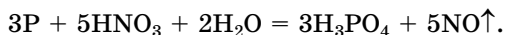
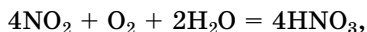
Кислородсодержащие кислоты часто получают растворением кислотного оксида (ангидрида кислоты) в воде, например:



Большинство кислот можно получить из их солей либо вытеснением более сильной кислотой, либо в результате образования осадка, например:

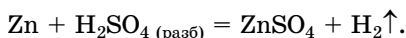
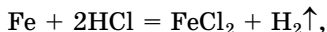


Иногда для этого используют окислительно-восстановительные реакции, например:



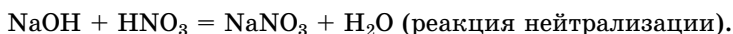
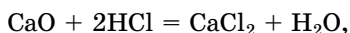
Химические свойства.

К общим свойствам кислот, кроме реакции диссоциации (см. п. 2.3), относятся их реакции с металлами:

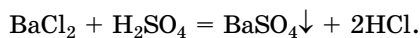


Характер взаимодействия зависит от положения металла в ряду напряжений, природы кислоты и ее концентрации (см. п. 3.2 «Окислительно-восстановительные реакции»). Например, из азотной кислоты любой концентрации, а также из концентрированной серной кислоты ни один металл не вытесняет водород. При этом некоторые металлы пассивируют в концентрированных растворах этих кислот.

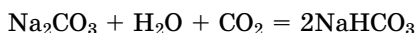
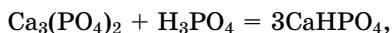
К общим относятся и кислотно-основные реакции, т. е. реакции кислот с основными оксидами и основаниями (реакция нейтрализации), например:



Реакции кислот с солями, как уже отмечалось, протекают до конца в том случае, если в результате образуется осадок или газ, например:

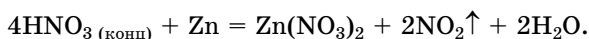
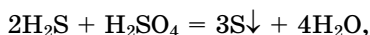
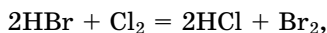


Иногда такие реакции протекают с образованием кислых солей, например:

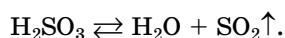
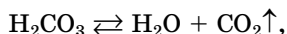


(участвующая в последней реакции угольная кислота H_2CO_3 не существует в чистом виде, а в растворе записывается как $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Окислительно-восстановительные реакции характерны и для бескислородных кислот-восстановителей и для кислородсодержащих кислот-окислителей, например:

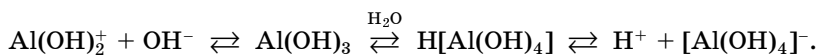
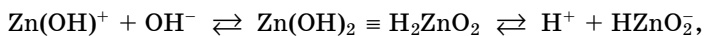


Многие кислоты неустойчивы и разлагаются даже в обычных условиях, например:



2.5. АМФОЛИТЫ (АМФОТЕРНЫЕ ОСНОВАНИЯ)

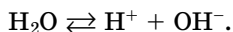
Амфолитами (амфотерными основаниями) называются электролиты, диссоциирующие одновременно по двум механизмам: основному и кислотному. Это связано с тем, что центральный катион в составе гидроксида в равной степени проявляет способность смещать электронную плотность связи Э–О от и на себя, например:



Следует обратить внимание на то, что диссоциация слабых электролитов, к которым относятся амфотерные основания, протекает ступенчато и в основном по первой ступени.

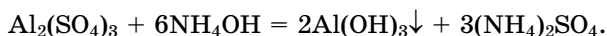
Поскольку амфолиты являются основаниями, то их называют *гидроксидами*, например: Al(OH)_3 — гидроксид алюминия, Fe(OH)_3 — гидроксид железа (III).

Заметим, что к амфолитам относят и воду, поскольку в результате ее диссоциации образуются и ион водорода (как у кислот), и гидроксид-ион (как у основания):

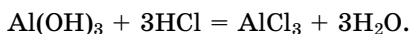


Получение и свойства.

Амфолиты получают в результате тех же реакций, что и большинство нерастворимых оснований, например:



Обладая двойственностью, амфотерные основания реагируют и с основаниями, и с кислотами, например:

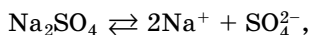


Однако для них не характерны реакции с солями, металлами, их оксидами и неметаллами. Исключениями являются отдельные частные случаи, о них речь пойдет далее в соответствующих разделах.

2.6. СОЛИ

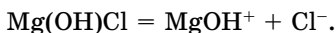
Классификация и номенклатура.

Солями называются электролиты, диссоциирующие в растворе с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка. При этом растворимые соли являются сильными электролитами, т. е. в воде диссоциируют нацело, например:



Соли подразделяются на средние, кислые, т. е. содержащие в своем составе ион водорода (приставка в названии перед анионом «гидро-»), и основные, содержащие гидроксо-группу (приставка в названии перед анионом «гидроксо-»), например: Na_3PO_4 — ортофосфат натрия, Na_2HPO_4 — гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 — дигидрофосфат натрия, MgCl_2 — хлорид магния, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — гидроксохлорид магния.

В последнем случае более корректно название «хлорид гидроксомагния», поскольку именно этот катион находится в составе соли и образуется при ее диссоциации:



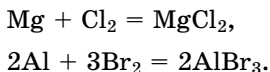
Различают также двойные, смешанные и комплексные соли, например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат калия алюминия, или алюмокалиевые квасцы, $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ — хлорид-гипохлорит кальция, или хлорная известь, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия.

Названия солей кислородсодержащих кислот с разной степенью окисления центрального атома, если их только две, имеют окончание «-ат» (высокая степень окисления) или «-ит» (низкая степень окисления). А если их больше двух, то добавляются приставки «пер-» (выше высокой) или «гипо-» (ниже низкой), например: NaClO_4 — перхлорат натрия, NaClO_3 — хлорат натрия, NaClO_2 — хлорит натрия, NaClO — гипохлорит натрия.

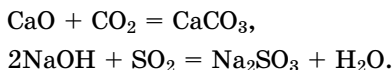
Для солей кислородсодержащих кислот с разным числом молекул воды, приходящихся на молекулу оксида (как и у самих кислот, см. п. 2.4), используют приставки «орто-», «мета-», а «пиро-» или «ди-» — для сдвоенных молекул кислот, например: NaPO_3 — метафосфат натрия, Na_3PO_4 — ортофосфат натрия, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — пирфосфат натрия (дифосфат натрия).

Получение.

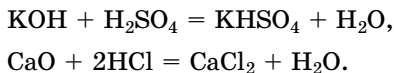
Соли бескислородных кислот можно получить прямой реакцией металла с неметаллом, например:



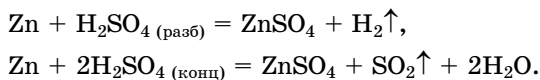
Соли кислородсодержащих кислот образуются в результате реакции оксида или гидроксида металла с кислотным оксидом, например:



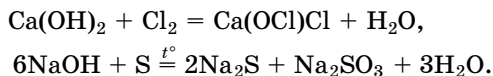
Общим способом получения солей является реакция нейтрализации или реакция основного оксида с кислотой, например:



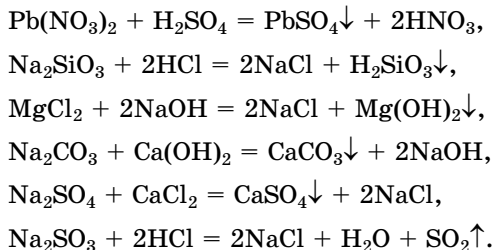
Многие соли образуются в результате взаимодействия металла с кислотой, например:



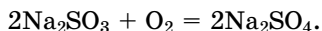
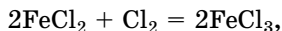
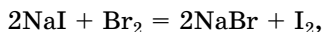
Некоторые соли получают по реакции диспропорционирования неметаллов в растворах щелочей, например:



Из растворов одних солей в результате их взаимодействия с кислотами, основаниями или солями можно получить другие соли, если в результате образуется осадок или газ, например:



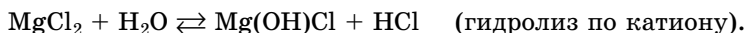
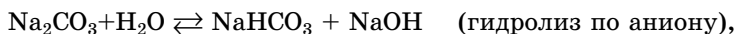
Иногда для превращения одних солей в другие можно использовать окислительно-восстановительные реакции, например:



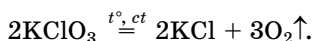
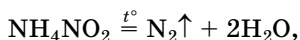
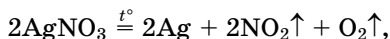
В последней реакции используется активный кислород, образующийся в момент выделения, например в процессе электролиза.

Химические свойства.

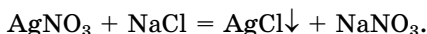
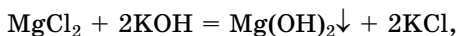
Растворимые в воде соли практически полностью диссоциируют в водном растворе. При этом соли, образованные хотя бы одним слабым электролитом — основанием или кислотой, гидролизуются, соответственно, по катиону или аниону, например:



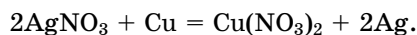
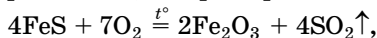
Соли устойчивы к нагреванию и прокаливанию за исключением соединений аммония или нестабильных кислот, а также тех, которые способны к внутримолекулярным реакциям окисления–восстановления, например:



Соли, как уже отмечалось, способны к реакциям с основаниями, кислотами и другими солями, если при этом образуется осадок или газ, например:



Ряд солей, содержащих элементы — активные окислители или восстановители, способны к окислительно-восстановительным реакциям, например:



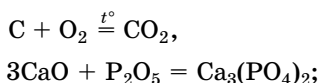
3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

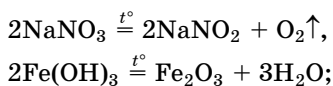
Химическими реакциями называются превращения одних веществ в другие, отличающиеся от исходных составом, строением и свойствами.

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

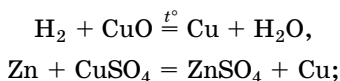
1. По изменению числа исходных и конечных веществ химические реакции подразделяют на *реакции соединения*, например:



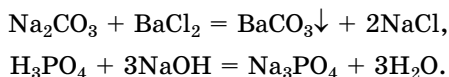
реакции разложения, например:



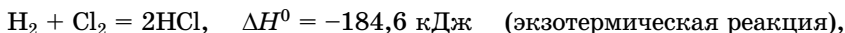
реакции замещения, например:



реакции обмена, например:



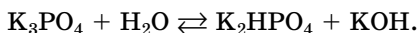
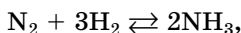
2. По выделению или поглощению теплоты реакции подразделяют на *экзотермические* (протекают с выделением теплоты) и *эндотермические* (протекают с поглощением теплоты), например:



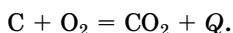
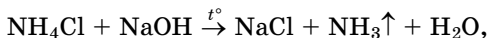
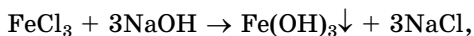
(Подробно экзо- и эндотермические реакции были рассмотрены в «Теоретических основах неорганической химии» В. В. Егорова.)

3. По признаку обратимости реакции делят на обратимые и необратимые.

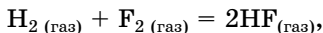
Обратимые реакции протекают одновременно и в прямом, и в обратном направлениях, и в результате при данных условиях они достигают состояния химического равновесия (см. «Теоретические основы неорганической химии»), например:



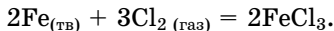
Необратимые реакции идут в одном направлении практически до полного исчерпания одного из реагирующих веществ. Такие реакции протекают, как правило, в открытых системах и сопровождаются удалением из зоны реакции конечных продуктов (в виде осадков, газов) или выделением значительного количества теплоты, например:



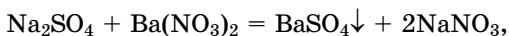
4. Химические реакции делят на *гомогенные*, протекающие в однородной среде (в одной фазе) во всем реакционном объеме, например:



и *гетерогенные*, протекающие в неоднородной среде на границе раздела фаз, например:



5. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, различают реакции, протекающие *без изменения степени окисления атомов*, например:

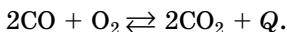


и реакции, идущие с изменением степеней окисления, которые называются *окислительно-восстановительными*.

Напомним, что для химических реакций действуют следующие правила.

Нагревание ускоряет любую химическую реакцию. При этом оно смещает ее равновесие в сторону эндотермической реакции, а охлаждение — наоборот.

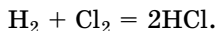
Например, реакция окисления оксида углерода (I) протекает с выделением тепла:



Следовательно, чтобы сместить равновесие в данной реакции в сторону продукта, тепло надо удалять из зоны реакции, т. е. понижать температуру. В то же время, для смещения равновесия в сторону исходных веществ ее следует повышать.

Катализатор не изменяет направления реакции, а только изменяет время наступления в ней состояния равновесия. При этом катализатор-активатор ускоряет реакцию, а катализатор-ингибитор ее замедляет.

Например, реакция водорода с хлором в обычных условиях протекает очень медленно:



Она существенно ускоряется в присутствии катализаторов-активаторов (воды, оксидов железа и др.), однако при этом ее направление не изменяется.

3.2. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

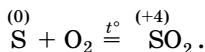
Особое место в химии элементов и их соединений принадлежит окислительно-восстановительным реакциям (см. также «Теоретические основы неорганической химии» В. В. Егорова). Напомним, что в этих реакциях восстановителями являются атомы (в составе соединения), отдающие свои валентные электроны; а окислителями — их принимающие. При этом действуют приведенные далее правила.

При образовании соединения атом стремится либо отдать свои внешние валентные электроны (если их мало, например у металлов), либо принять недостающие, в том числе путем их объединения со своими (когда их много, что наблюдается у неметаллов), для того чтобы получить на внешнем энергетическом уровне устойчивую электронную конфигурацию типа инертного газа.

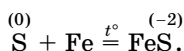
Например, литий (электронная формула $1s^2 2s^1$) стремится отдать свой единственный валентный электрон, чтобы получить устойчивую оболочку предшествующего ему инертного газа гелия (He — $1s^2$). Наоборот, кислород (электронная формула $1s^2 2s^2 2p^4$) должен принять недостающие два электрона, чтобы завершить валентный уровень и получить устойчивую оболочку следующего за ним инертного газа неона (Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$).

В своей высшей степени окисления любой элемент является только окислителем, а в низшей — восстановителем. В промежуточной степени окисления элемент проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Он может выступать в роли восстановителя, если реагирует с более сильным окислителем, и наоборот.

Например, сера в своих соединениях проявляет следующие степени окисления: -2 , 0 , $(+2)$, $+4$, $+6$. В степени окисления $+6$ она только окислитель (например, SO_3), а в степени окисления -2 она восстановитель (например, H_2S). В виде простого вещества, где она находится в промежуточной степени окисления 0 , сера выступает в роли восстановителя с более сильным окислителем, например с кислородом:



Однако в реакции с более сильным восстановителем, например с железом, она становится окислителем:



Чем выше степень окисления атома, тем больше его окислительная активность и меньше восстановительная.

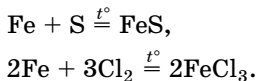
У этого правила есть исключение, связанное с устойчивостью соединений. К примеру, в ряду оксидов азота $\overset{(+1)}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{(+2)}{\text{NO}}$, $\overset{(+3)}{\text{N}_2\text{O}_3}$, $\overset{(+4)}{\text{NO}_2}$, $\overset{(+5)}{\text{N}_2\text{O}_5}$ должна возрастать окислительная активность. Это действительно так. Однако оксиды N_2O и NO относительно малоустойчивы, особенно первый, поэтому они выпадают из общей закономерности, проявляя более высокую активность.

Чем сильнее окислитель (больше его окислительно-восстановительный потенциал), тем до более высокой степени окисления он окисляет восстановитель, и наоборот, чем сильнее восстановитель (меньше его окислительно-восстановительный

потенциал), тем до меньшей степени окисления он восстанавливает окислитель.

Это правило работает в случае сохранения условий проведения реакции. Однако если они меняются, то оно может нарушаться.

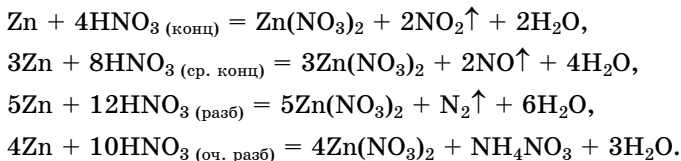
К примеру, хлор более сильный окислитель, чем сера, поэтому (в одинаковых условиях) он окисляет железо до большей степени окисления:



Подобное правило действует и у кислот.

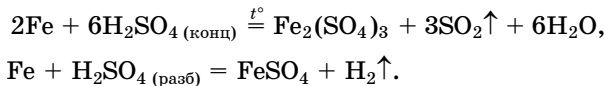
Чем выше концентрация кислоты-окислителя, тем больше ее окислительная активность, т. е. до более высокой степени окисления ею окисляется восстановитель (при этом до менее высокой степени окисления восстанавливается сам окислитель).

Наглядным примером является азотная кислота — окислитель в любой концентрации. По мере уменьшения ее содержания в растворе снижается окислительная активность. В результате она восстанавливается тем же восстановителем до более низкой степени окисления:



В свою очередь, чем сильнее восстановитель, участвующий в реакции с азотной кислотой (данной концентрации в данных условиях), тем глубже он ее восстанавливает. Так, в ряду Cu, Fe, Ca возрастает сила восстановителя, и в результате азот (V) в разбавленной кислоте восстанавливается до все меньшей степени окисления, соответственно до $\text{N}^{(+2)}$ в виде NO, до $\text{N}^{(0)}$ в виде N_2 и до $\text{N}^{(-3)}$ в виде NH_4NO_3 .

Ярким примером действия данного правила является сера (VI) в серной кислоте. Она является окислителем только тогда, когда кислота концентрированная. В разбавленной кислоте окислителем является H^+ :



Многие окислители проявляют свою высшую активность в кислой среде. В частности, перманганат-анион (например, в виде KMnO_4) наиболее активен в кислой среде, меньше — в нейтральной и еще меньше — в щелочной среде. Это отчетливо видно по величине его стандартного электродного потенциала: в кислой среде

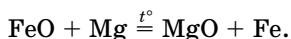
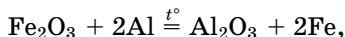
$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = 1,507 \text{ В, в нейтральной среде } E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}^0 = 0,60 \text{ В, в}$$

щелочной среде $E_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}}^0 = 0,564 \text{ В.}$

Другой пример: у пероксида водорода в кислой среде максимальной является окислительная активность, а в щелочной — восстановительная.

В ряду напряжений металлов (т. е. металлов, расположенных в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов) чем левее стоит элемент, тем выше его восстановительная активность, тем ниже окислительная активность его катиона.

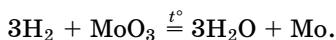
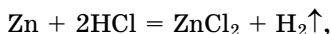
Следовательно, любой металл, стоящий правее, первым должен восстанавливаться из своих соединений в процессе электролиза на катоде, а любой металл, стоящий левее, сам способен восстанавливать стоящий правее из его соединений (оксидов, солей, реже гидроксидов). На этом основаны методы металлотермии:



Заметим, что это правило используется для реакций, протекающих в растворе. Оно применимо и для водорода.

Металлы, стоящие левее водорода в ряду напряжений, способны растворяться в кислотах (где центральный атом не является окислителем), наиболее активные — и в воде с выделением водорода, а стоящие правее водорода — нет.

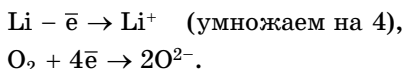
Последние сами могут восстанавливаться водородом из своих соединений, например:



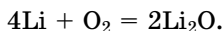
Число электронов, отданных в данной реакции восстановителем, всегда равно числу электронов, принятых окислителем (правило баланса электронов).

Для примера рассмотрим реакцию лития с кислородом. Каждый атом кислорода (в составе молекулы O_2) должен принять по

два электрона (см. пример к первому правилу), т. е. число принятых электронов равно четырем. Каждый атом лития отдает по одному электрону, следовательно, для соблюдения баланса электронов в реакции должно участвовать четыре атома лития:



В результате уравнение этой реакции:



В системе, где протекает окислительно-восстановительная реакция, данный элемент присутствует как минимум в двух степенях окисления. Соответственно, в более высокой он является окислителем, а в более низкой — восстановителем. При этом действует следующее правило.

Из двух степеней окисления, в которых данный элемент присутствует в данной конкретной реакции (в составе исходного и конечного соединения), как правило, сильному окислителю соответствует слабый восстановитель, и наоборот.

Действие этого правила отчетливо видно на примере ряда напряжений металлов, где восстановительная активность самих металлов возрастает справа налево, а окислительная активность их катионов — в обратном направлении.

Например, в приведенной выше реакции Li — сильный восстановитель, а Li^+ — очень слабый окислитель; O_2 — сильный окислитель, а O^{2-} — очень слабый восстановитель.

Любой элемент в процессе окислительно-восстановительной реакции стремится перейти в свою наименее реакционноспособную, т. е. наиболее устойчивую (в данных условиях) форму.

В приведенном выше примере активный восстановитель литий в результате потери электрона превращается в свой малоактивный катион Li^+ . Аналогично активный окислитель кислород переходит в свой малоактивный анион O^{2-} (в составе соединения Li_2O).

Напомним, что типичными восстановителями являются все свободные металлы, так как у них относительно небольшие потенциалы ионизации, т. е. низкая энергия отрыва электрона от атома. Из неметаллов восстановителями являются водород и углерод (к ним можно отнести бор, кремний и некоторые др.). Кроме этого, как отмечалось, восстановительные свойства проявляет любой элемент, находящийся в соединении в своей низшей степени окисления (для неметалла равной номеру его группы в Периодической системе минус восемь).

Типичными окислителями являются большинство свободных металлов, так как у них сравнительно высокое сродство к электрону, т. е. значительная величина энергии, выделяющейся при его присоединении к атому. Кроме того, к окислителям (как уже говорилось) относится любой элемент, находящийся в составе соединения в своей высшей степени окисления (как правило, равной номеру его группы в Периодической системе).

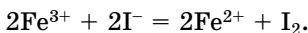
Для того чтобы установить направление протекания окислительно-восстановительной реакции, как следует из теории (см. «Теоретические основы неорганической химии» В. В. Егорова), надо сравнить значения окислительно-восстановительных потенциалов участников реакции. Если реакция протекает в стандартных условиях, то сравниваются значения стандартных потенциалов, а если в условиях, отличных от стандартных, то сравниваются значения потенциалов, рассчитанных по уравнению Нернста (см. «Теоретические основы...»). Меньшая величина потенциала соответствует восстановителю, а большая — окислителю. Если направление реакции установлено правильно, то разность потенциалов окислителя и восстановителя, т. е. ЭДС реакции, должна быть положительной.

Для примера напишем уравнение реакции, протекающей в растворе, содержащем Fe^{2+} , Fe^{3+} , I^- , I_2 .

Здесь два иона, в которых элементы находятся в более низкой степени окисления, — это восстановители (Fe^{2+} и I^-), а два других соединения — окислители. Чтобы установить, между какими веществами и в каком направлении пойдет реакция (в стандартных условиях), сравним стандартные окислительно-восстановительные потенциалы двух пар:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}, \quad E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}.$$

Видно, что бóльшая величина потенциала у катиона железа Fe^{3+} , и он должен быть в данной реакции окислителем; а меньший потенциал у йода, значит, его анион I^- — восстановитель. В результате молекулярно-ионное уравнение реакции в растворе записывается следующим образом:

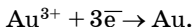


Если стандартный потенциал данной пары в справочнике отсутствует, то для его расчета можно воспользоваться следующей формулой, известной как **правило Лютера**:

$$mE_{\text{общ}} = nE_1 + (m - n)E_2.$$

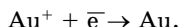
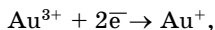
Здесь $E_{\text{общ}}$ — окислительно-восстановительный потенциал для всей полуреакции, m — число переходящих в ней электронов, E_1 и E_2 — потенциалы для первой и второй ее стадий (промежуточных полуреакций), а n и $(m - n)$ соответственно — число переходящих в них электронов.

Для примера определим стандартный потенциал для полуреакции



В справочнике находим значения

$E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = 1,401 \text{ В}$ и $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 = 1,401 \text{ В}$ для полуреакций



В соответствии с правилом Лютера

$$3E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 2E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 + E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 4,949 \text{ В},$$

откуда $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = 1,498 \text{ В}$.

Следует заметить, что правило Лютера хорошо работает в реакциях с участием простых веществ и ионов.

4. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

4.1. ВОДОРОД

Общая характеристика.

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Он родоначальник всех остальных элементов, образующихся в результате радиоактивных превращений. На Земле по содержанию в земной коре он занимает девятое место (1% по массе). Основная его часть находится в составе воды, а также углеводородов и других органических соединениях. Свойства водорода приведены в табл. 4.1.

Химический элемент водород представлен тремя изотопами: протий ${}^1_1\text{H}$ (99,985%), дейтерий ${}^2_1\text{H}$ (0,015%), тритий ${}^3_1\text{H}$ (радиоактивный изотоп, в природе не встречается).

Таблица 4.1

Основные характеристики водорода

Характеристика	Значение
Валентные электроны	1s ¹
Степени окисления в соединениях	–1, +1
Относительная атомная масса	1,008
Радиус атома, нм	0,078
Энергия ионизации, кДж/моль	1312,1
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	72,76
Относительная электроотрицательность	2,20
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, В	0
Плотность, г/см ³	0,000089
Температура плавления, °C	–258,99
Температура кипения, °C	–252,72

Согласно современным представлениям, этот элемент с электронной конфигурацией $1s^1$ нельзя отнести к какой-либо группе, а следует считать первым элементом Периодической системы.

Один электрон на внешнем энергетическом уровне определяет возможность водорода проявлять восстановительные свойства. Однако оторвать этот электрон от нейтрального атома непросто, так как энергия его ионизации по сравнению со щелочными металлами очень высока (для лития — 520 кДж/моль). Это вызвано тем, что атом водорода имеет минимальный радиус и лишь один энергетический уровень, а следовательно, его единственный электрон не экранирован внутренними электронными оболочками от ядра.

Атом водорода способен также присоединять электрон, не достигающий до завершения энергетического уровня, что определяет его окислительные свойства и указывает на сходство с галогенами. Но энергия сродства к электрону у водорода почти в 5 раз меньше, чем у фтора (72,76 кДж/моль и 332 кДж/моль соответственно).

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода (E_{2H^+/H_2}^0), принятый равным нулю, является точкой отсчета при определении силы окислителей и восстановителей.

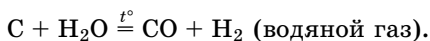
Уникальность атома водорода в составе молекул проявляется в таком важном явлении, как водородная связь. Она определяет многие специфические физико-химические свойства воды, димерное строение молекул фтороводорода, вторичную и третичную структуру белков и др.

В обычных условиях водород представляет собой двухатомную молекулу H_2 . Энергия ковалентной связи составляет 436 кДж/моль, следовательно, разрушение такой молекулы возможно только при высоких температурах.

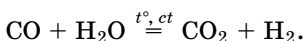
Получение.

Промышленные способы.

1. Газификация твердого топлива. Сначала получают водяной газ, пропуская пары воды через раскаленный кокс при температуре 1000°C:

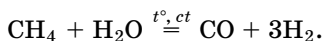


Далее оксид углерода (II) пропускают с парами воды над катализатором Fe_2O_3 при 800°C:



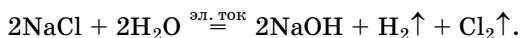
Образующийся углекислый газ поглощают водой. Этим способом получают около половины промышленного водорода.

2. Пароводяная конверсия метана. В основе способа лежит следующая реакция:

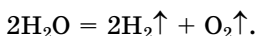


Она протекает в присутствии никелевого катализатора при температуре 800°C. Далее, как описано в первом способе, CO превращают в CO₂ и отделяют углекислый газ. Этот способ позволяет использовать природный газ и получать самый дешевый водород.

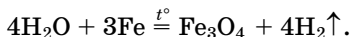
3. Электролиз водных растворов NaCl или KCl. Он основан на реакции



4. Электролиз воды в присутствии NaOH или Na₂SO₄. Он протекает в соответствии с реакцией

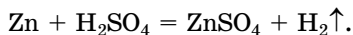


5. Железопаровой способ. Это устаревший способ и сегодня практически не используется. Он основан на реакции



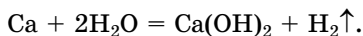
Лабораторные способы.

1. Взаимодействие металлов средней активности, стоящих в ряду напряжений до водорода, с разбавленными кислотами, например:

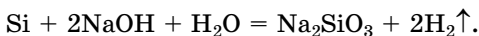


Это наиболее распространенный лабораторный способ получения водорода.

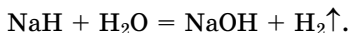
2. Взаимодействие щелочноземельных металлов с водой, например:



3. Взаимодействие некоторых металлов и неметаллов с водными растворами щелочей при слабом нагревании, например:



4. Взаимодействие гидридов щелочных или щелочноземельных металлов с водой, например:



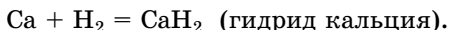
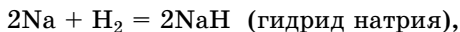
Физические свойства.

Водород — газ без цвета, вкуса и запаха. Это самый легкий из всех газов. При нормальных условиях масса 1 л водорода равна 0,09 г, что в 14,4 раза легче воздуха.

Водород мало растворим в воде. В 1 л воды при 20°C растворяется 18 мл водорода. Его характерной особенностью является растворимость в металлах. Так, в одном объеме палладия можно растворить до 850 объемов водорода. Малые размеры водородных молекул позволяют им легко диффундировать внутрь металла и при этом переходить в атомарное состояние, включаясь в межатомные полости металлической кристаллической решетки.

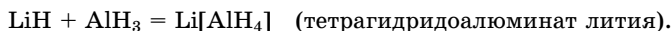
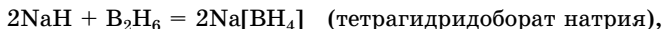
Химические свойства.

В реакциях с элементами, имеющими отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала — щелочными и щелочноземельными металлами, водород выступает в качестве окислителя, например:



Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — ионные соединения, в которых водород находится в виде гидрид-аниона H^- , т. е. имеет степень окисления -1 . Гидрид-анион по размеру больше атома водорода (его радиус — 1,5 нм). Существование гидрид-аниона указывает на некую аналогию водорода с галогенами, образующими галогенид-анионы, однако их свойства сильно различаются.

Поведение гидрид-аниона характеризуется следующими двумя особенностями. Во-первых, он сильнейший восстановитель. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 реакции $2\text{H}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$ составляет $-2,25$ В, поэтому солеподобные гидриды активно взаимодействуют с различными окислителями. Во-вторых, этот ион обладает высокой донорной активностью, что способствует образованию комплексных гидридов, например в реакциях с гидридами бора и алюминия:



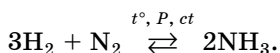
Эти гидриды как активные восстановители широко применяются в органической химии (в реакциях гидрирования).

Восстановительные свойства водород проявляет при взаимодействии с неметаллами, образуя соединения с ковалентной полярной связью. Эти свойства водорода проявляются только при нагревании (за исключением реакций с фтором и хлором), что связано с большой энергией связи в молекуле водорода.

Реакции с галогенами протекают по-разному. Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Взаимодействие с хлором происходит под действием ультрафиолетового облучения по цепному свободно-радикальному механизму. С бромом реакция протекает значительно медленнее, с йодом не идет до конца даже при высокой температуре, поэтому бромоводород и иодоводород получают косвенным путем.

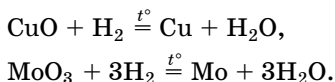
При нормальных условиях водород не взаимодействует с кислородом, однако при пропускании искры или нагревании смеси из двух объемов водорода и одного объема кислорода (гремучая смесь) реакция протекает со взрывом.

При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород. При нагревании в присутствии катализатора губчатого железа водород обратимо реагирует с азотом с образованием аммиака, причем равновесие в реакции смещается вправо только при высоком давлении:



Непосредственно водород не взаимодействует с фосфором, бором и кремнием. Водородные соединения этих элементов можно получить только косвенным путем.

Водород способен восстанавливать некоторые металлы из их оксидов, например:



Применение.

Основным потребителем водорода в химической промышленности являются производства аммиака, хлороводорода и метилового спирта. Значительные объемы водорода расходуются в процессах гидрогенизации жиров и масел. Он применяется при сварке и резке тугоплавких металлов и кварца, используется в металлургии для получения некоторых металлов из их оксидов или галогенидов.

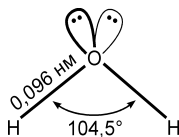
Изотопы водорода — дейтерий и тритий — применяются в атомной энергетике.

Биологическая роль.

Водород — важнейший макроэлемент в биологии. Он вместе с другими макроэлементами — углеродом, кислородом, азотом — является структурообразующим в органических молекулах. Катион водорода играет исключительно важную роль в биологических процессах. Концентрация ионов водорода — кислотность — является важным параметром гомеостаза биосред.

4.2. ВОДА

Вода (оксид водорода) — одно из самых распространенных в природе веществ. Угловое строение молекулы воды следующее:



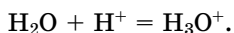
Электронные орбитали атома кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Связи Н–О ковалентные полярные. Электронная плотность смещена к атому кислорода. Следствием такого строения является полярность молекулы воды. Посредством водорода молекулы воды образуют межмолекулярные водородные связи с другими молекулами.

Вода — универсальный растворитель, среда для протекания многих химических реакций. Она способна выполнять каталитические функции. Например, сухой хлороводород не реагирует с аммиаком или металлами, а металлический натрий не горит в сухом хлоре, но добавление воды вызывает бурную реакцию между ними.

Вода вступает в химическое взаимодействие со многими простыми и сложными веществами. В частности, следует отметить реакции гидролиза. Наиболее важными для биосистем являются реакции гидролиза солей, входящих в состав биосред, а также полипептидов, липидов, АТФ и др.

Окислительно-восстановительные свойства воды связаны с окислительной способностью H^+ и восстановительной — O^{2-} .

Еще одно важное свойство воды — ее донорная активность, обусловленная наличием у кислорода неподеленных электронных пар. Вследствие этого катионы ряда переходных металлов в воде находятся в виде аквакомплексов, а протон (катион водорода) образует катион гидроксония по реакции



Получение.

Поскольку в природе содержание воды огромно, то проблема ее химического получения не стоит, но существуют задачи по ее очистке. Для этого на станциях водоочистки используется реакция гидролиза солей железа или алюминия с последующим осаждением образующихся гидроксидов металлов, в процессе которого захватывается и удаляется большинство примесей. Образующийся осадок отделяется фильтрацией через слой песка.

Для более высокой степени очистки воды используются ионный обмен или дистилляция.

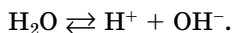
Следует отметить, что метаболическая вода образуется во многих биохимических реакциях — при нейтрализации, в результате биологического окисления, при конденсации и др. В частности, в организме человека в сутки образуется около 200 г воды.

Физические свойства.

Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость без запаха и вкуса. Стандартная энтальпия образования жидкой воды равна $-285,83$ кДж/моль. При нормальном давлении ее температура плавления 0°C , температура кипения 100°C . Она имеет наибольшую теплоемкость среди жидкостей, что объясняется образованием водородных связей между ее молекулами. Плотность воды максимальна при $+4^{\circ}\text{C}$ и равна 1 г/мл. При кристаллизации она уменьшается. Плотность обычного льда равна $0,91$ г/мл.

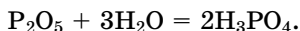
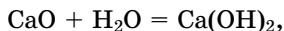
Химические свойства.

Вода — природное амфотерное соединение. Это слабый электролит с константой диссоциации $1,8 \cdot 10^{-16}$. Ее диссоциация протекает в соответствии со следующей реакцией:

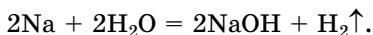


Полярность и малые размеры молекулы воды определяют ее гидратирующую способность. Кроме того, как уже отмечалось, она проявляет каталитические свойства.

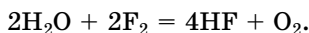
При обычных условиях она взаимодействует с основными оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, а также с ангидридами кислот (кислотными солеобразующими оксидами), например:



Как окислитель она активно взаимодействует со щелочными и щелочноземельными металлами при обычных условиях, например:



Как восстановитель она вступает в реакцию с фтором:



Биологическая роль.

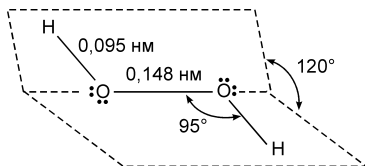
Вода в биологических средах, как правило, находится в виде ассоциатов с неорганическими ионами и биологическими молекулами — белками, углеводами и др., т. е. все биомолекулы окружены гидратной оболочкой. Такая вода называется связанной. Ее содержание составляет до 80% от общей массы воды в клетке. Остальная вода представляет собой ассоциированную за счет водородных связей подвижную структуру.

Вода в организме — это растворитель и переносчик веществ, среда для протекания различных реакций, катализатор, участник разных процессов, в частности процесса фотосинтеза. Кроме того, ее сегодня рассматривают в качестве носителя энергии и информации.

Нельзя не отметить особые свойства дейтериевой, или так называемой тяжелой воды, являющейся токсичной для организмов.

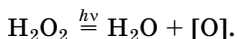
4.3. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Молекула пероксида водорода имеет следующее угловое строение:



Кислород в пероксиде водорода находится в степени окисления -1 , поэтому данное соединение является сильным окислителем, но может проявлять и восстановительные свойства. Пероксид водорода при обычной температуре представляет собой

жидкость, которая неустойчива и при комнатной температуре на свету быстро разлагается по реакции

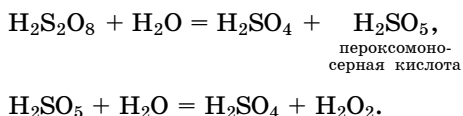


Поэтому пероксид водорода хранят в темной посуде в прохладном месте.

В водных растворах устойчивость пероксида водорода повышается, однако концентрированные растворы H_2O_2 взрывоопасны. Катализаторами процессов разложения являются следы соединений Cu, Fe, Mn (а в организме — многие ферменты, например пероксидаза и каталаза). В качестве стабилизатора растворов пероксида водорода обычно используется пирогенфосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

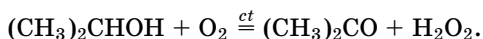
Получение.

Для промышленного синтеза H_2O_2 раньше использовали гидролиз пероксодвусерной (надсерной) кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которую получали электролизом серной кислоты:

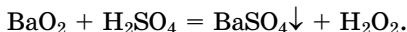


Пероксид водорода отделяли от H_2SO_4 перегонкой при пониженном давлении.

Современное производство пероксида водорода основано на окислении алкильных производных гидрохинона воздухом. Используется также каталитическое окисление изопропанола:



В лабораторных условиях пероксид водорода получают действием твердого пероксида бария на охлажденную до 0°C разбавленную серную кислоту с последующим отделением осадка BaSO_4 :



Физические свойства.

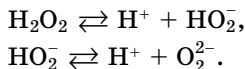
Температура плавления пероксида водорода $-0,43^\circ\text{C}$, т. е. несколько ниже, чем у воды. Определить температуру кипения прямым способом невозможно, поскольку кипению предшествует полное разложение пероксида.

Жидкий пероксид водорода примерно в 1,5 раза тяжелее воды и, подобно ей, образует молекулярные ассоциаты за счет

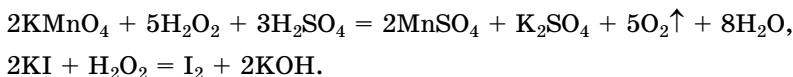
водородных связей. Он хорошо растворим в воде. На практике используют 3% или 30%-ные растворы. Последний, содержащий стабилизирующие добавки, называется пергидролем.

Химические свойства.

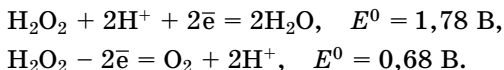
Пероксид водорода в водных растворах проявляет свойства слабой кислоты с константой диссоциации $K_1 = 10^{-12}$. Его диссоциация протекает в две ступени:



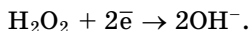
Выше отмечалось, что пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Например, при взаимодействии с раствором перманганата калия пероксид водорода проявляет восстановительные свойства, а с раствором KI — окислительные:



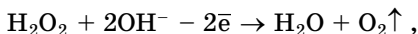
Окислительные свойства пероксида водорода выражены сильнее, чем восстановительные. Это видно по величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала:



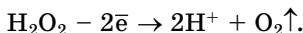
Отметим, что окислительные свойства пероксида водорода сильнее проявляются в кислой среде, а восстановительные — в щелочной. Проявляя окислительные свойства в щелочной среде, H_2O_2 превращается в гидроксид-анионы:



В реакциях, где H_2O_2 проявляет восстановительные свойства, в щелочной среде образуются молекулы воды и кислород:



а в кислой среде — протоны и кислород:



Биологическая роль.

Пероксид водорода в организме участвует в процессе транспорта глюкозы через мембраны. Он токсичен в высоких концен-

трациях, но в организме является интоксикатором. Например, H_2O_2 окисляет токсичный сульфит-ион до нетоксичного сульфат-иона. Кроме того, ему принадлежит основная роль в механизме антибактериального действия лейкоцитов.

В качестве фармацевтического препарата применяется 3%-ный водный раствор пероксида водорода как наружное бактерицидное средство, действие которого основано на окислительной способности H_2O_2 и безвредности продукта его восстановления — воды.

5. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IА

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr) составляют IА-подгруппу Периодической системы. Групповое название этих элементов — *щелочные металлы*. Свое название они получили потому, что образуют соединения, большинство из которых хорошо растворимо в воде с образованием щелочной среды. Характеристики элементов IА-подгруппы приведены в табл. 5.1.

Все щелочные металлы имеют отрицательные значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Это ха-

Таблица 5.1

Основные характеристики элементов IА-подгруппы

Характеристика	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Валентные электроны	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Степени окисления в соединениях	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Относительная атомная масса	6,94	22,99	39,10	85,47	132,91	223,02
Радиус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,28
Энергия ионизации, кДж/моль	513,3	495,8	418,8	403,0	375,7	400
Относительная электроотрицательность	0,98	0,93	0,91	0,82	0,79	0,70
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{э}^0/\text{э}}$, В	–3,045	–2,714	–2,924	–2,925	–2,923	–2,9
Плотность, г/см ³	0,534	0,971	0,862	1,532	1,873	2,44
Температура плавления, °С	180,69	97,96	63,8	39,2	28,55	27
Температура кипения, °С	1347	983,1	774	688	678,6	677

рактизует их как очень сильные восстановители. Химическая активность закономерно увеличивается с ростом радиуса атома в ряду Li–Cs (особенность лития см. в п. 5.2).

На валентном электронном уровне у атомов щелочных металлов содержится по одному электрону. Вследствие этого в соединениях щелочные металлы проявляют только одну степень окисления: +1.

Из-за незначительного поляризующего действия (устойчивая электронная конфигурация, большие размеры, малый заряд ядра) комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно. Тем не менее они способны образовывать комплексные соединения с некоторыми биологическими лигандами.

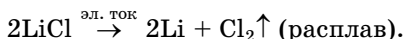
5.2. ЛИТИЙ

Литий достаточно широко распространен в земной коре (0,02%). В природе он состоит из двух изотопов: ${}^6_3\text{Li}$ (7,5%) и ${}^7_3\text{Li}$ (92,5%). Для лития известен ряд минералов, например сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ и амблигонит $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$.

Литий, имеющий один валентный электрон и очень малый атомный радиус, характеризуется низким значением энергии ионизации. В этом отношении он напоминает магний и кальций (диагональное сходство в Периодической системе).

Получение.

Литий получают электролизом расплава смеси $\text{LiCl} + \text{KCl}$:

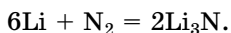
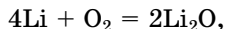


Физические свойства.

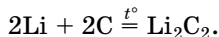
Литий, как и другие щелочные металлы, проявляет резко выраженные металлические свойства. Чистая поверхность металла обладает ярким серебристым блеском. Он хорошо проводит электрический ток и тепло. Этот металл, как и его соседи по подгруппе, мягкий, ковкий. Он имеет более высокую температуру плавления по сравнению с другими щелочными металлами.

Химические свойства.

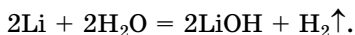
Литий проявляет высокую химическую активность. С кислородом и азотом он реагирует уже при комнатной температуре, поэтому на воздухе быстро окисляется с образованием продуктов взаимодействия — оксида и нитрида:



В атмосфере хлора и фтора он самовоспламеняется при обычных условиях. При нагревании он непосредственно реагирует с серой, углеродом, водородом и другими неметаллами. В отличие от других щелочных металлов, при высокой температуре он взаимодействует с углеродом с образованием карбида:



Литий взаимодействует с водой с выделением водорода:



По химической активности литий уступает многим щелочным металлам, несмотря на то что его стандартный окислительно-восстановительный потенциал имеет минимальное значение ($-3,045$ В). Такое значение $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0$ обусловлено большей энергией гидратации ионов Li^+ в водном растворе по сравнению с ионами других щелочных металлов, что обеспечивает смещение равновесия полуреакции



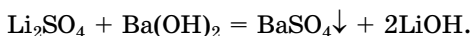
вправо в значительно большей степени, чем это имеет место у остальных членов IА-подгруппы. Однако в расплавах электродный потенциал лития выше, чем у остальных щелочных металлов. Это соответствует его более низкой химической активности.

ОКСИД ЛИТИЯ

Li_2O — белое кристаллическое вещество, получаемое при непосредственном окислении лития кислородом. Он проявляет свойства типичного основного оксида: активно взаимодействует с водой с образованием гидроксида, а с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными оксидами и гидроксидами — с образованием соответствующих солей.

ГИДРОКСИД ЛИТИЯ

Гидроксид лития получают электролизом водных растворов LiCl или в результате реакции ионного обмена в растворе между сульфатами, карбонатами или фосфатами щелочных металлов и гидроксидами бария или кальция, например:

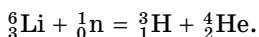


LiOH — бесцветное гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде. Это сильное основание. Однако по растворимости и силе оно уступает гидроксидам остальных щелочных металлов. При прокаливании (в отличие от остальных щелочей) гидроксид лития разлагается с выделением воды:



Применение.

Важнейшая область применения лития — это получение трития в атомной энергетике в результате следующего процесса:



Литий используют в металлургии. Его добавки придают металлам механическую прочность и коррозионную стойкость, увеличивают их электропроводность.

Металлический литий используется в качестве теплоносителя в атомных реакторах. Ряд минералов и соединений лития применяется при производстве эмалей, специальных стекол. Металлоорганические соединения лития используются в органическом синтезе.

Биологическая роль.

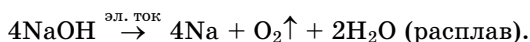
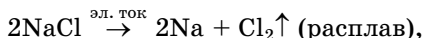
Содержание лития в организме человека около $10^{-4}\%$, однако биологическая роль лития как микроэлемента окончательно не установлена. Препараты лития применяют для профилактики и лечения депрессивных состояний.

5.3. НАТРИЙ

Натрий относится к наиболее распространенным элементам на Земле. Его атомы составляют 2% от числа всех атомов земной коры. Присутствие его установлено также в атмосфере Солнца и в межзвездном пространстве. Из отдельных минералов натрия важнейший — поваренная соль (NaCl) — входит в состав морской воды, а на отдельных участках земной поверхности образует под слоем наносных пород громадные залежи каменной соли. Натрий также входит в состав мирабилита, или глауберовой соли, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, криолита Na_3AlF_6 , буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др.

Получение.

Натрий получают электролизом расплава NaCl, реже NaOH:



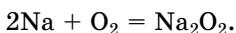
Физические свойства.

По физическим свойствам натрий похож на литий.

Химические свойства.

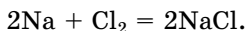
Натрий является активным металлом. В частности, имея значительно больший атомный радиус по сравнению с литием, он проявляет более сильные восстановительные свойства.

Для натрия характерно образование перекисных соединений. Так, на воздухе он окисляется с образованием пероксида натрия:

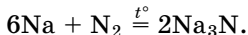
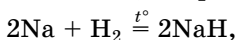


Для натрия известны также и другие малоустойчивые соединения с кислородом: озонид NaO_3 и надпероксид NaO_2 .

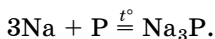
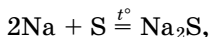
При обычной температуре натрий самовоспламеняется в атмосфере фтора и хлора, а при небольшом нагревании активно взаимодействует с бромом и йодом, например:



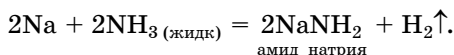
При температуре 300–400°C натрий окисляется водородом и азотом, образуя, соответственно, гидрид и нитрид натрия:



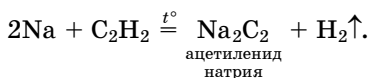
При нагревании ($\approx 250^\circ\text{C}$) натрий реагирует также с серой и фосфором, образуя сульфид и фосфид натрия:



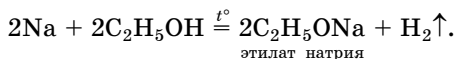
Натрий, как и другие щелочные металлы, реагирует с жидким аммиаком с образованием амидов:



Ацетилен реагирует при нагревании с натрием (и другими щелочными металлами), образуя ацетиленид натрия:



При реакции натрия (и других металлов IA-подгруппы) со спиртами также выделяется водород и образуются алкоколяты металлов:



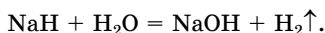
ГИДРИД НАТРИЯ

NaH — это бесцветное кристаллическое вещество с ионным типом химической связи. Гидриды щелочных металлов можно получить путем прямой реакции металлов с водородом при нагревании. Все гидриды ряда NaH—CsH термически неустойчивы. Они подвергаются разложению при температуре 300–450°C (наиболее устойчив LiH):

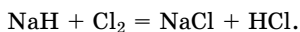
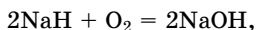


Гидриды щелочных металлов — сильные восстановители. В ряду LiH—CsH восстановительная способность усиливается.

Они активно взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами, например:

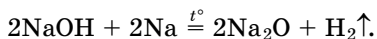
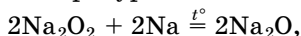


Гидриды легко окисляются кислородом, хлором и другими окислителями, например:



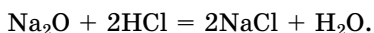
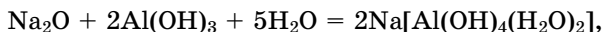
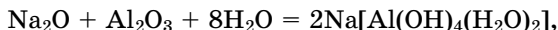
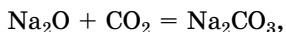
ОКСИД НАТРИЯ

Na₂O можно получить только косвенным путем — восстановлением пероксида или гидроксида натрия металлическим натрием при высокой температуре:

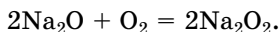


Оксид натрия — кристаллическое вещество с высокой температурой плавления.

Проявляя типичные свойства основных оксидов, оксид натрия реагирует с кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием солей, например:

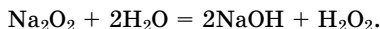


Оксид натрия активно взаимодействует с водой, образуя гидроксид. Он реагирует с кислородом воздуха при комнатной температуре с образованием пероксида:

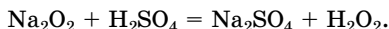


ПЕРОКСИД НАТРИЯ

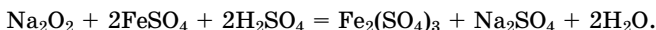
Получение пероксида натрия описано выше. Это активное соединение, легко разлагающееся водой:



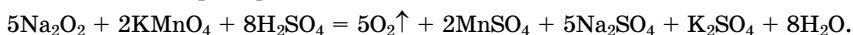
Также активно протекает его взаимодействие с кислотами:



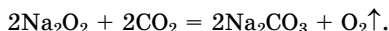
Пероксид натрия проявляет окислительные свойства, например:



Однако в реакциях с более сильными окислителями он сам может окисляться, например:

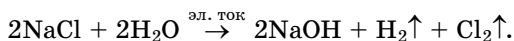


Пероксид натрия используют для регенерации воздуха, например, в противогазах и на подводных лодках:

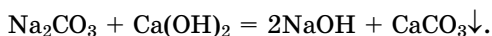


ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Гидроксид натрия (иначе едкий натр, или каустическая сода) получают электролизом водных растворов NaCl:



Из химических методов наиболее распространен известковый способ производства NaOH. В его основе лежит реакция взаимодействия соды с гашеной известью:

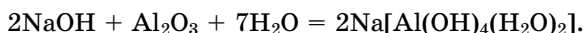
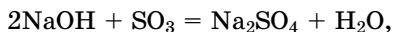
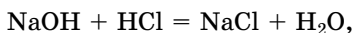


Образующийся в этой реакции гидроксид натрия традиционно называют каустической содой.

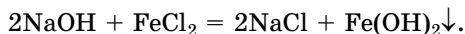
Гидроксид натрия — сильный электролит. В воде он практически полностью диссоциирован на ионы.



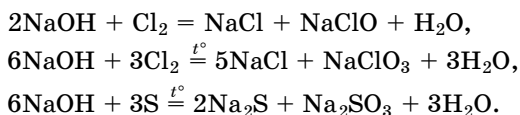
Для него характерны все свойства основных гидроксидов, т. е. реакции с кислотами и кислотными оксидами, а также с амфотерными оксидами и гидроксидами, например:



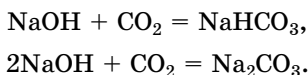
Гидроксид натрия, как и другие щелочи, вступает в реакции ионного обмена с растворимыми солями при условии осаждения образующихся нерастворимых гидроксидов или солей, например:



В водных растворах NaOH и других щелочей диспропорционируют галогены и сера, например:



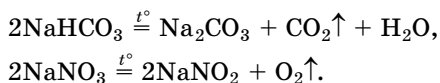
Кристаллический гидроксид натрия, а также его водные растворы активно поглощают CO_2 :



СОЛИ НАТРИЯ

Практически все соли натрия и других щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Они являются сильными электролитами. Растворимость солей возрастает от Li к Cs. Мало растворимы LiF, NaF, CsI, Li_2CO_3 , KClO_4 и некоторые другие.

Галогениды натрия, как и других щелочных металлов, термически устойчивы. Их температуры плавления уменьшаются от соединений натрия к соединениям цезия и от фторидов к иодидам. Однако некоторые соли натрия разлагаются при нагревании, например:



Применение.

Металлический натрий находит промышленное применение там же, где и калий (см. п. 5.4).

Гидроксид натрия — важнейшее сырье в химической промышленности. Он используется для получения солей натрия, мыла, целлюлозы, красителей и искусственного волокна; как осушитель газов; реагент в извлечении из вторичного сырья и очистке олова и цинка; при переработке руд алюминия (бокситов). Кроме этого применяются:

NaF — для защиты древесины, дезинфекции, фторирования воды;

NaCl — как пищевая добавка, источник для получения натрия, хлора, карбоната натрия, гидроксида натрия, гипохлорита и хлората натрия;

NaI — для получения растворов йода;

NaBr — в медицине как успокаивающее средство;

NaCN — для извлечения серебра и золота из руды;

Na_2CO_3 — для смягчения воды, а также для производства стекла, бумаги, мыла;

NaHCO_3 — в пищевой промышленности и медицине (для снижения кислотности желудочного сока).

Биологическая роль.

Содержание натрия в теле взрослого человека составляет около 0,08% от массы тела. Около 40% его находится в костной ткани, остальное — во внеклеточной жидкости. В организм человека натрий поступает ежедневно в основном в виде NaCl (около 12–15 г или 4–6 г «чистого» натрия). Ионы натрия быстро и полностью всасываются на всех участках желудочно-кишечного тракта, легко проникают через кожу и легочный эпителий.

Катион натрия в организме выполняет внеклеточные функции, среди которых поддержание осмотического давления, солевого баланса и pH среды, формирование мембранного потенциала путем обмена с ионами калия, транспорт углекислого газа, гидратация белков, солюбилизация органических кислот. В тканях натрий необходим для поддержания нейромышечной возбудимости, а в клетках — для работы « Na-K -насоса», обеспечивающего регуляцию клеточного обмена.

Содержание катионов натрия внутри клетки примерно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. От них зависит транспорт аминокислот, сахаров, различных неорганических и органических анионов через мембраны клеток. Обмен натрия в организме находится под контролем щитовидной железы.

В медицине применяют изотонический раствор NaCl (0,9%) и гипертонические растворы NaCl (3–10%). Гидрокарбонат натрия (сода питьевая, сода двууглекислая) используют при различных заболеваниях, сопровождающихся повышенной кислотностью — ацидозом. Глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяют в качестве слабительного средства. Бура — тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется как антисептическое средство.

5.4. КАЛИЙ

Калий, рубидий, цезий и франций часто рассматривают как подгруппу калия в связи с тем, что, несмотря на одинаковое число валентных электронов у атомов щелочных металлов, элементы подгруппы калия отличаются по свойствам от натрия и в особенности от лития. Это обусловлено значительным различием в размерах их атомов и ионов. Отличие от лития усиливается также наличием у них значительного числа электронов на предпоследнем энергетическом уровне. Элементы подгруппы калия представляют собой наиболее активные металлы. Для них характерны соединения с максимальной степенью ионности.

Калий, как и натрий, — один из самых распространенных химических элементов. В природе его 1,1% масс. от общего числа элементов земной коры. Наиболее важными минералами калия являются сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ и карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Природный калий состоит из двух стабильных изотопов: $^{39}_{19}\text{K}$ (93,26%) и $^{41}_{19}\text{K}$ (6,73%), и одного радиоактивного $^{40}_{19}\text{K}$ (0,01%).

Получение.

Современное промышленное получение калия основано на следующих реакциях:



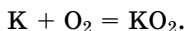
В технике калий получают натрийтермическим методом из расплавленного гидроксида или хлорида калия.

Физические свойства.

По физическим свойствам калий напоминает натрий и литий.

Химические свойства.

Это химически активный элемент-восстановитель. На воздухе калий мгновенно окисляется с образованием, как правило, надпероксида калия:



В атмосфере фтора и хлора он при обычных условиях самовоспламеняется. Взаимодействие с жидким бромом сопровождается сильным взрывом. С йодом калий взаимодействует при небольшой температуре. При нагревании он также взаимодействует с серой, водородом и другими неметаллами.

В электрохимическом ряду напряжений металлов калий и его аналоги расположены в самом начале. В противоположность Li и Na, при взаимодействии которых с водой выделение водорода не сопровождается самовоспламенением, у калия последнее имеет место.

ПЕРОКСИД И НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ

Соединения K_2O_2 и KO_2 являются сильными окислителями. Под действием воды или разбавленных кислот они легко разлагаются, например:



ОКСИД КАЛИЯ

K_2O — белый порошок. Его можно получить восстановлением надпероксида калия металлом:



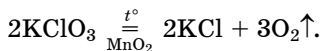
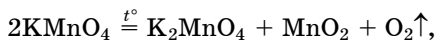
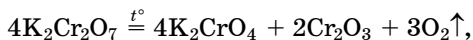
Он является типичным основным оксидом. Это высокореакционное вещество. Он, в частности, энергично взаимодействует с водой с образованием гидроксида.

ГИДРОКСИД КАЛИЯ

Это бесцветное очень гигроскопичное вещество получается аналогично гидроксиду натрия. Подобно ему, оно возгорается при нагревании без разложения, а также хорошо растворяется в воде с выделением большого количества тепла. В водных растворах гидроксид калия ионизирован практически полностью, т. е. является сильным основанием. Для него характерны все свойства щелочей, а именно реакции с кислотами, амфотерными основаниями, кислотными и амфотерными оксидами, солями.

СОЛИ КАЛИЯ

Получение и основные свойства солей щелочных металлов описаны выше. Здесь отметим только способность некоторых солей калия к разложению при нагревании, например:



Применение.

Металлический калий, как литий и натрий, применяют в качестве катализатора для получения синтетического каучука, в фотоэлементах и др. Методом калийтермии получают чистый титан. Пероксид калия, как и натрия, применяется для репарации кислорода на подводных лодках. Гидроксид калия использу-

ется для получения солей, жидкого мыла, целлюлозы, красителей, искусственного волокна и др., а KCN — в органическом синтезе для получения кислот.

Большое значение для сельского хозяйства имеют калийные удобрения. Это растворимые соли калия — хлориды, сульфаты, нитраты, карбонаты. Кроме того, используются сложные смешанные удобрения, содержащие нитрат калия: аммофоска, нитроаммофоска, нитрофоска и др.

Биологическая роль.

Содержание калия в организме взрослого человека около 0,23% от массы тела. В организм калий поступает с пищей. Много калия содержится в молочных продуктах, абрикосах, бананах, картофеле. Взрослый человек в день потребляет 2,2–3,0 г калия. Соли калия легко всасываются и быстро выводятся из организма с мочой, с потом и через желудочно-кишечный тракт.

Калий является основным внутриклеточным катионом. Его содержание в клетке в 10 раз выше, чем во внеклеточной жидкости. Главной функцией калия является формирование трансмембранного потенциала и распространение нервного импульса (изменения потенциала) по клеточной мембране путем обмена с ионами натрия.

Основные функции калия в организме: поддержание постоянного состава клеточной и межклеточной жидкостей, поддержание кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления, обеспечение биоэлектрической активности клеток, поддержание нервно-мышечной возбудимости и проводимости, участие в нервной регуляции сердечных сокращений, выполнение роли катализатора при обмене углеводов и белков, поддержание нормального уровня кровяного давления, участие в обеспечении выделительной функции почек.

5.5. РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ

Как спутники других щелочных металлов в весьма незначительных количествах, например, в минеральных источниках, встречаются рубидий (0,004%), цезий (0,00009%). Франций получен искусственно и в природе не встречается.

Рубидий в природе представлен двумя изотопами $^{85}_{37}\text{Rb}$ (72,15%) и $^{87}_{37}\text{Rb}$ (27,85%); цезий состоит из одного изотопа $^{133}_{55}\text{Cs}$. Франций радиоактивен, стабильных изотопов не имеет.

Рубидий и цезий получают методами металлотермии и термическим разложением их соединений. Франций выделяют из продуктов радиоактивного распада элементов ряда актиния.

По физическим характеристикам они напоминают остальные металлы IA-подгруппы.

По химическим свойствам все эти элементы представляют собой типичные щелочные металлы. Так, например, цезий и рубидий взаимодействуют с кислородом на воздухе с образованием пероксидов и надпероксидов. При этом они самовоспламеняются.

Гидриды этих металлов — малоустойчивые соединения. Их оксиды можно получить только косвенным путем.

Взаимодействие с водой рубидия и цезия сопровождается взрывом. Гидроксиды цезия и рубидия — самые сильные из известных оснований. Соединения франция малоизвестны.

По содержанию в организме человека и животных рубидий ($10^{-5}\%$) и цезий ($10^{-4}\%$) относятся к микроэлементам. Биологическая роль их не установлена. Радиоактивные изотопы ^{137}Cs и ^{87}Rb используются в радиотерапии злокачественных новообразований.

6. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IV

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В IV-подгруппу входят благородные металлы: медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Все они имеют электронную конфигурацию внешних валентных уровней $(n - 1)d^{10}ns^1$, что объясняется явлением «провала» электрона с внешнего уровня на предвнешний с образованием на последнем устойчивой электронной конфигурации.

Хотя элементы IV-подгруппы имеют один *s*-электрон на внешнем энергетическом уровне, как и элементы IA-подгруппы, их свойства отличаются от свойств щелочных металлов и гораздо ближе к свойствам элементов VIIIB-подгруппы платиновых металлов. Так, они обладают низкой химической активностью, что

Таблица 6.1

Основные характеристики элементов IV-подгруппы

Характеристика	Cu	Ag	Au
Валентные электроны	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Степени окисления в соединениях	+1, +2	+1	+1, +3
Относительная атомная масса	63,55	107,87	196,97
Радиус атома, нм	0,1280	0,1442	0,1440
Энергия ионизации, кДж/моль	745,4	731,0	890,2
Относительная электроотрицательность	1,9	1,93	2,3
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Э}^+/\text{Э}}^0$, В	+0,521	+0,799	+1,691
Плотность, г/см ³	8,96	10,5	19,3
Температура плавления, °C	1083	960,5	1063
Температура кипения, °C	2567	2212	2807

объясняется двумя причинами: очень маленькими радиусами атомов в результате *d*-сжатия (для золота еще и *f*-сжатия) и проникновением внешнего *ns*-электрона внутрь предвнешней *d*-оболочки (для золота и внутрь *f*-оболочки). В результате медь, серебро и золото имеют высокие значения первого потенциала ионизации, относительной электроотрицательности и стандартного окислительно-восстановительного потенциала (см. табл. 6.1).

Кроме низкой активности, элементы подгруппы меди отличаются от щелочных металлов тем, что могут проявлять степени окисления от +1 до +3, что объясняется недостаточной стабильностью валентного *d*-подуровня. Для них характерна также высокая склонность к комплексообразованию.

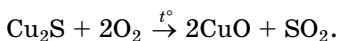
Химическая активность элементов в подгруппе сверху вниз снижается. Об этом свидетельствует закономерное возрастание положительных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

6.2. МЕДЬ

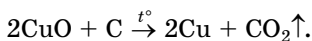
Металлы подгруппы меди мало распространены в природе. Содержание меди в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-3}\%$ масс. Она чаще находится в виде сульфидов, например медного блеска Cu_2S . Реже встречаются другие соединения меди, в частности малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Встречается медь и в самородном виде.

Получение.

При получении меди из сульфидных руд их сначала обжигают:



Затем оксид меди восстанавливают углем:



Эту же реакцию используют для восстановления меди из ее кислородсодержащих соединений. Полученную «черновую» медь очищают с помощью электролиза.

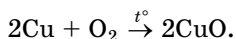
Физические свойства.

Медь представляет собой металл красного цвета. Ее плотность, температура плавления и температура кипения приведены в табл. 6.1. Последние у меди, как и у других металлов IV-подгруппы, гораздо выше, чем у щелочных металлов, что объясняется участием в образовании металлических связей не только *s*-, но и *d*-электронов.

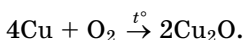
Медь характеризуется высокой пластичностью. Она превосходит многие металлы, за исключением серебра, по тепло- и электропроводности.

Химические свойства.

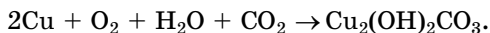
С кислородом медь реагирует при температуре красного каления (300°C):



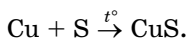
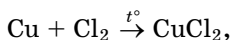
При более высоких температурах образуется оксид меди (I):



Под действием кислорода воздуха, содержащего влагу и углекислый газ, медь покрывается серо-зеленой пленкой основного карбоната меди:

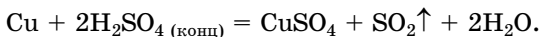
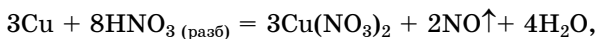


С галогенами и серой медь взаимодействует только при нагревании, например:



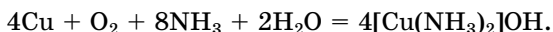
С водородом медь, как и другие металлы подгруппы IV, не реагирует.

Поскольку медь расположена в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, она взаимодействует только с кислотами-окислителями. Так, медь растворяется в азотной и концентрированной серной кислотах, например:



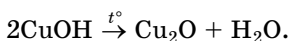
При отсутствии окислителей медь устойчива по отношению к щелочам.

В присутствии кислорода она растворяется в водных растворах аммиака, имеющих слабощелочную реакцию:

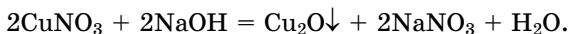


СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (I)

Основной оксид Cu_2O красного цвета можно получить осторожным нагреванием гидроксида меди (I), имеющего желтую окраску:



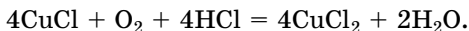
Гидроксид CuOH неустойчив. При попытке получения путем обменных реакций выделяется соответствующий оксид:



Степень окисления +1 у меди в растворах устойчива только в присутствии лигандов, например ионов CN^- . При их отсутствии равновесие следующей реакции смещается вправо:



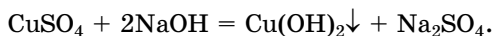
Например, большинство соединений меди (I) легко окисляется кислородом воздуха, переходя в устойчивые производные Cu (II):



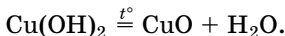
Соли Cu (I) в большинстве своем не растворимы в воде.

СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II)

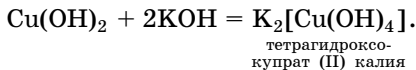
Соединения Cu (II) в целом более устойчивы, чем соответствующие производные Cu (I). Амфотерный оксид меди (II) CuO получается при нагревании меди на воздухе. Ему соответствует гидроксид меди (II), который получают действием щелочей на соли меди (II):



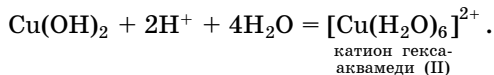
Серо-голубой гидроксид меди (II) при нагревании разлагается с выделением черного оксида:



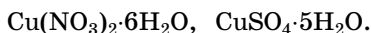
Гидроксид меди (II) растворяется в щелочах, давая комплексные соли — купраты, имеющие синюю окраску:



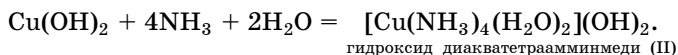
При растворении оксида меди (II) и гидроксида меди (II) в кислотах образуются соли меди (II), растворы которых имеют голубую окраску вследствие образования аквакомплекса, например:



Такую же окраску имеет большинство кристаллогидратов, например,

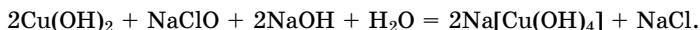


Гидроксид меди (II) растворяется в растворе аммиака с образованием ярко-синего комплекса:



СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (III)

У меди степень окисления +3 стабильна только в комплексных соединениях, например:



Соединения меди (III) — сильные окислители.

Применение.

Более 50% получаемой меди применяется в электротехнике для изготовления проводов. Широкое применение находят сплавы меди: латуни (медно-цинковые сплавы); бронзы (сплавы, в которых легирующим элементом является любой металл, кроме цинка). Из медно-никелевых сплавов наибольшее значение имеют мельхиор (20% Ni) и константан (40% Ni).

Металлическая медь и оксид меди (I) применяются для изготовления выпрямителей переменного тока. Оксид меди (I) используется для окрашивания стекла и эмалей.

Медный купорос используется в гальванотехнике, при выделке кож, для получения минеральных красок.

Медный купорос широко применяется в сельском хозяйстве как микроудобрение, а также для борьбы с вредителями при протравливании зерна. В медицине его используют при малокровии и как дезинфицирующее средство.

Биологическая роль.

Медь — необходимый микроэлемент для живых организмов. Это биогенный элемент. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 0,1 г. Больше всего меди содержится в мышцах, печени и мозге. Ежедневно человеку требуется 2,5–5 мг меди. При недостатке в организме меди может развиваться болезнь — медьдефицитная анемия. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов.

В организме медь функционирует в степенях окисления +1 и +2. Ионы Cu^+ и Cu^{2+} входят в состав «голубых» белков, выделенных из бактерий. Эти белки имеют сходные свойства и называются азуринами. Они играют роль переносчиков электронов. Другие содержащие медь белки являются переносчиками и хранителями запасов молекулярного кислорода. Так, гемоглобин играет роль переносчика кислорода в крови моллюсков и членистоногих, а церebroкупреин содержит запасы кислорода в тканях мозга.

В растительных организмах медь усиливает фотосинтез и углеводный обмен. Недостаток меди в почве вызывает нарушение метаболизма растений.

Все растворимые производные меди ядовиты. Их токсическое действие обусловлено тем, что ионы меди, как комплексообразователи, взаимодействуют с сульфгидрильными группами $-\text{SH}$ и аминогруппами $-\text{NH}_2$. В результате белки становятся нерастворимыми и теряют ферментативную активность.

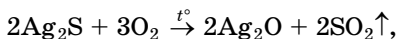
Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов меди.

6.3. СЕРЕБРО

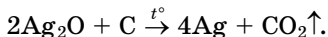
Серебро мало распространено в природе. Содержание его в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-6}\%$ масс. Важнейшей серебряной рудой считается аргентит (серебряный блеск) Ag_2S . Примеси серебра содержатся в медных и свинцовых рудах. Серебро встречается также в самородном состоянии.

Получение.

При получении серебра из сульфидных руд их сначала обжигают:



а затем оксид серебра восстанавливают:



Физические свойства.

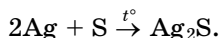
Серебро представляет собой металл белого цвета. Оно, так же как медь и золото, характеризуется исключительной пластичностью. Его плотность, температура плавления и температура кипения приведены в табл. 6.1. Видно, что последние минимальны в данной подгруппе. Серебро отличается от других элементов

IV-подгруппы не только температурами плавления, кипения и цветом, но и тем, что проявляет в большинстве соединений только одну степень окисления: +1.

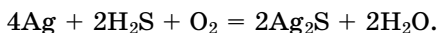
Серебро обладает наивысшими среди металлов данной подгруппы теплопроводностью и электропроводностью. Объясняется это тем, что валентный электрон серебра меньше подвержен эффекту проникновения внутрь $4d$ -оболочки из-за ее высокой стабильности (она полностью сформировалась уже у палладия).

Химические свойства.

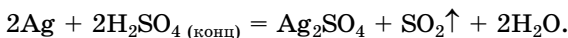
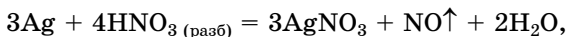
Из неметаллов серебро реагирует непосредственно только с серой:



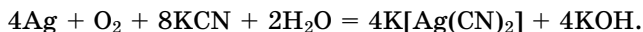
Черный налет Ag_2S на серебре образуется также при наличии сероводорода в воздухе:



Поскольку серебро расположено в ряду напряжений металлов после водорода, оно взаимодействует только с кислотами-окислителями. Так, серебро растворяется в азотной и концентрированной серной кислоте:



В отсутствие окислителей серебро устойчиво по отношению к щелочам. В присутствии кислорода оно растворяется в растворах цианидов щелочных металлов:

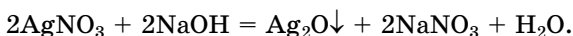


СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА (I)

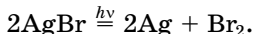
Как уже отмечалось, степень окисления +1 наиболее характерна для серебра. Основной оксид Ag_2O черного цвета можно получить осторожным нагреванием гидроксида серебра (I):



Гидроксид AgOH неустойчив. При попытке его получения путем обменных реакций выделяется оксид:

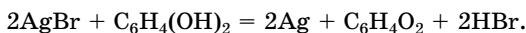


Из солей серебра наибольшее практическое значение имеют галогениды (AgCl и AgBr), которые разлагаются под действием света:

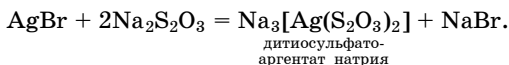


На этом основано их использование в фотографии.

При проявлении пленки AgBr восстанавливают органическим восстановителем, например гидрохиноном:



Неиспользованный бромид серебра удаляют и закрепляют изображение раствором тиосульфата натрия:



СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА (II)

Из производных серебра (II) сравнительно устойчивы только AgF_2 и некоторые комплексные соединения с органическими лигандами. Все соединения серебра (+2) сильные окислители.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА (III)

Для серебра степень окисления +3 устойчива только в некоторых комплексных соединениях. Соединения серебра (III), так же как и соединения серебра (II), сильные окислители.

Применение.

Металлическое серебро применяется в приборостроении, в производстве химической посуды, в ювелирном деле. Бромид серебра используется для приготовления светочувствительных эмульсий.

С давних времен используют антисептические свойства серебра и его соединений. В медицине применяют нитрат серебра (ляпис) и его водные растворы, а также препараты коллоидного серебра: протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag). Препараты серебра являются противовоспалительными, антисептическими и вяжущими средствами.

Биологическая роль.

Серебро — примесный микроэлемент. Его содержание в организме взрослого человека около 1 мг.

Все растворимые производные серебра ядовиты. Токсическое действие соединений серебра обусловлено тем, что ионы серебра взаимодействуют с сульфгидрильными группами $-\text{SH}$ белков.

В результате белки становятся нерастворимыми, а также теряют свою ферментативную активность.

Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов серебра.

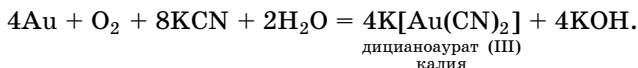
6.4. ЗОЛОТО

Золото чрезвычайно мало распространено в природе. Его содержание в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-7}\%$ масс.

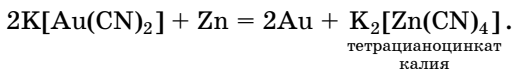
Золото встречается главным образом в самородном виде. Его примеси содержатся в сульфидных рудах цинка, свинца и меди.

Получение.

Для отделения золота от пустой породы его растворяют в растворе цианида натрия или калия. Затем оно окисляется кислородом воздуха и при этом переходит в комплексное соединение:



Из полученного раствора золото восстанавливают цинком:



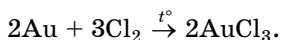
Для отделения золота от пустой породы используют также растворение золота в жидкой ртути с последующей разгонкой полученного раствора — амальгамы.

Физические свойства.

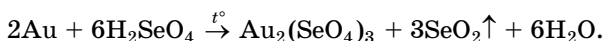
Золото представляет собой металл желтого цвета. Его плотность, температура плавления и температура кипения приведены в табл. 6.1. Золото характеризуется исключительной пластичностью. Оно обладает так же, как и другие металлы его подгруппы, высокой тепло- и электропроводностью.

Химические свойства.

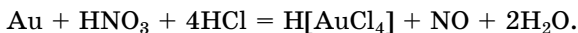
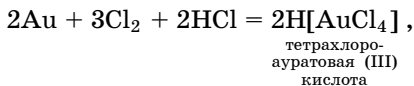
С кислородом и большинством других неметаллов золото напрямую не взаимодействует. Оно реагирует с хлором при 200°C :



Золото растворяется только в одной кислоте — селеновой (при нагревании):



Лучшими растворителями для золота являются насыщенный хлором раствор соляной кислоты и царская водка (смесь соляной и азотной кислот):



В отсутствие окислителей золото устойчиво по отношению к щелочным растворам, однако в присутствии кислорода оно растворяется в растворах основных цианидов (реакцию см. выше). Это применяется для его отделения от пустой породы.

СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА (I)

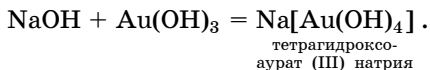
Соединения золота (I) очень неустойчивы. Известен основной оксид Au_2O , а также некоторые соли. Соединения золота (I) легко окисляются даже кислородом воздуха, переходя в устойчивые производные Au (III). В растворах катионы золота в степени окисления +1 устойчивы только в составе комплексов, например с лигандами CN^- . Если такие комплексы не образуются, то в следующей реакции равновесие смещается вправо:



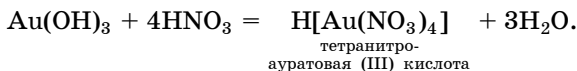
Соли Au (I) в большинстве своем нерастворимы в воде.

СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА (III)

Степень окисления +3 наиболее характерна для золота. Черного-бурый оксид Au_2O_3 и красно-коричневый гидроксид золота (III) $\text{Au}(\text{OH})_3$ — амфотерные соединения с преобладанием кислотных свойств. Так, $\text{Au}(\text{OH})_3$ легко растворяется в щелочах, образуя тетрагидроксоаураты:



Его растворение в кислотах также происходит с образованием комплексных кислот:



Особая склонность Au (III) к образованию комплексных анионов проявляется и при гидролизе его галогенидов, например:



Применение.

Металлическое золото применяется в приборостроении, в ювелирном и зубоврачебном деле. Препараты золота используют в медицине как противовоспалительные средства. Наиболее известны из них кризанол и коллоидное золото.

Биологическая роль.

Золото — примесный микроэлемент, его содержание в организме взрослого человека 10 мг.

Все растворимые производные золота ядовиты для живых организмов. Токсическое действие соединений золота обусловлено тем, что ионы золота взаимодействуют с сульфгидрильными группами $-SH$ белков. В результате каталитические белки теряют ферментативную активность.

Такой же механизм лежит в основе действия лекарственных препаратов золота.

Следует отметить, что токсичность соединений увеличивается в ряду Cu, Ag, Au , что является общим правилом для тяжелых металлов одной подгруппы.

7. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IА

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Подгруппа IА Периодической системы объединяет *s*-элементы: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). Все эти элементы — типичные металлы, кроме амфотерного бериллия.

Металлы группы IА на внешнем энергетическом уровне имеют по два электрона и являются сильными восстановителями. Электронная конфигурация валентного уровня атомов всех элементов этой подгруппы в невозбужденном состоянии ns^2 . При возбуждении один *s*-электрон переходит на *p*-подуровень, т. е.

Таблица 7.1

Основные характеристики элементов IА-подгруппы

Характеристика	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Валентные электроны	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Степени окисления в соединениях	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Относительная атомная масса	9,013	24,32	40,08	87,63	137,36	226,05
Радиус атома, нм	0,105	0,160	0,197	0,215	0,221	0,230
Энергия ионизации, кДж/моль	899,5	737,7	589,80	549,5	502,8	509,3
Относительная электроотрицательность	1,6	1,3	1,0	1,0	0,9	0,9
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}$, В	–1,97	–2,36	–2,84	–2,89	–2,92	–2,92
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,55	2,54	3,59	5,0
Температура плавления, °С	1278	649	839	769	729	700
Температура кипения, °С	2970	1090	1484	1384	1637	1340

оба электрона становятся неспаренными, поэтому их валентность равна 2, а степень окисления в соединениях +2. В подгруппе сверху вниз металлические свойства и восстановительная активность усиливаются (табл. 7.1).

В природе эти элементы встречаются только в виде соединений. В отношении химической активности они лишь немного уступают щелочным металлам. Подобно последним, они довольно быстро окисляются на воздухе и могут вытеснять водород из воды. Однако бериллий при комнатной температуре с водой практически не взаимодействует, а магний взаимодействует очень медленно. Остальные четыре металла реагируют с водой значительно энергичнее.

Элементы кальция, стронций и барий издавна получили название щелочноземельных металлов. Это связано с тем, что гидроксиды этих металлов, так же как и гидроксиды натрия и калия, обладают щелочными свойствами. Оксиды этих металлов по их тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов, носившими прежде общее название «зёмли».

В отличие от солей щелочных металлов, многие соли щелочноземельных металлов малорастворимы в воде. К таким солям относятся карбонаты, сульфаты, фосфаты и некоторые другие.

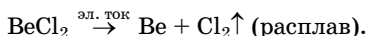
7.2.

БЕРИЛЛИЙ

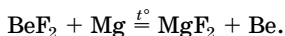
Бериллий чаще всего встречается в виде минерала $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Хризоберилл BeAl_2O_4 и его разновидность александрит, а также содержащие бериллий изумруд и аквамарин являются драгоценными камнями.

Получение.

Бериллий получают электролизом расплавов его солей. Для этого используют главным образом смесь BeCl_2 с NaCl (для снижения температуры плавления):



С этой же целью может быть применено магниитермическое восстановление фторида бериллия (1000°C):



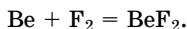
Физические свойства.

Бериллий — металл серебристо-белого цвета, отличается твердостью и хрупкостью. На воздухе он покрыт тонким слоем оксида, предохраняющим металл от коррозии.

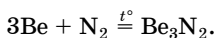
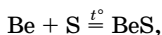
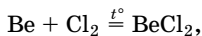
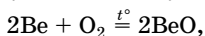
Химические свойства.

Бериллий по некоторым своим свойствам приближается к алюминию. Например, значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов этих металлов очень близки: соответственно $-1,97$ В и $-1,7$ В.

При комнатной температуре бериллий взаимодействует только с фтором, образуя фторид бериллия:

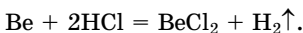


При более высоких температурах ($200\text{--}400^\circ\text{C}$) бериллий реагирует и с другими неметаллами, образуя соответствующие бинарные соединения:



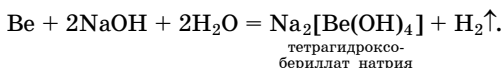
В отличие от остальных элементов подгруппы IА, бериллий не реагирует с водородом.

Как типичный металл-восстановитель бериллий взаимодействует с кислотами-неокислителями, например:

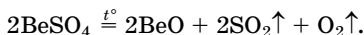
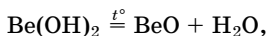


На бериллий не действуют холодные концентрированные кислоты-окислители, так как бериллий покрывается оксидной пленкой.

Как амфотерный металл бериллий взаимодействует с водными растворами щелочей с образованием комплексных соединений, например:

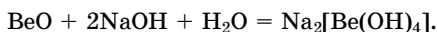
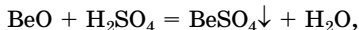
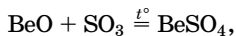
**ОКСИД БЕРИЛЛИЯ**

BeO получают термическим разложением гидроксида, сульфата, нитрата или гидрокарбоната бериллия, например:



Оксид бериллия — бесцветное кристаллическое вещество, плавящееся при 2580°C .

BeO — амфотерный оксид. Он взаимодействует с кислотными и основными оксидами (при нагревании), а также с кислотами и водными растворами щелочей, например:

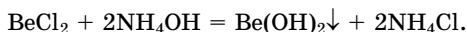


При сплавлении он реагирует со щелочами с образованием солей — бериллатов, например:



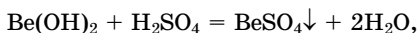
ГИДРОКСИД БЕРИЛЛИЯ

$\text{Be}(\text{OH})_2$ получают осаждением из растворов солей. Для этого используют слабые основания, например гидроксид аммония, поскольку сильные основания переводят его в раствор в виде комплексных солей (см. далее):



$\text{Be}(\text{OH})_2$ — бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде.

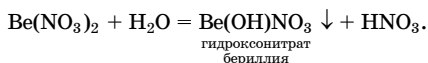
Гидроксид бериллия амфотерен. Свежеосажденный $\text{Be}(\text{OH})_2$ реагирует и с кислотами, и с основаниями:



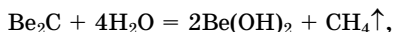
СОЛИ БЕРИЛЛИЯ

Получают соли бериллия в соответствии с типичными реакциями (металл или его оксид с кислотой и др.). Это твердые кристаллические вещества. Галогениды, нитрат и сульфат бериллия хорошо растворимы в воде. Карбонат и фосфат труднорастворимы.

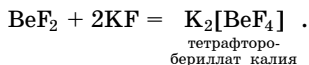
Все растворимые соли бериллия подвергаются гидролизу. Он протекает необратимо с образованием малорастворимых основных солей, например:



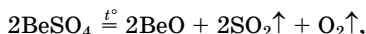
Однако карбиды бериллия разлагаются водой: метаниды до метана, ацетилениды до ацетилена:



При взаимодействии фторида бериллия с фторидами щелочных металлов образуются фторобериллаты, например:



Многие соли бериллия термически неустойчивы: например, карбонат бериллия разлагается при 100°C , а сульфат и нитрат — при более высоких температурах:



Применение.

Бериллий применяется в атомной технике, в авиации и ракетной промышленности как устойчивый огнеупорный и конструкционный материал.

Биологическая роль.

Бериллий находится в составе растений, а также в организме животных, являясь примесным ультрамикрэлементом. Биологическая роль его пока изучена недостаточно.

Все соединения бериллия токсичны, поэтому весьма опасно пребывание в атмосфере, содержащей пыль бериллия и его соединений.

Соединения бериллия вызывают ряд заболеваний (бериллиевый рахит, бериллиоз и др.).

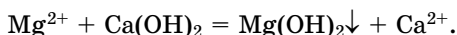
7.3. МАГНИЙ

Магний в больших количествах встречается в виде карбоната, образуя минералы магнезит MgCO_3 и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов, например карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

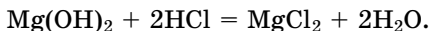
Получение.

Магний получают электролизом расплава MgCl_2 с добавками: в частности, для этих целей применяется смесь MgCl_2 с KCl (обезвоженный карналлит).

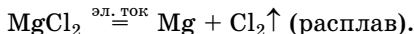
Для получения магния часто используют морскую воду. Процесс осуществляется в несколько стадий. Вначале его осаждают в виде гидроксида магния:



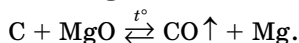
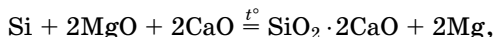
Далее гидроксид превращают в хлорид:



Полученный раствор выпаривают, прокаливают и далее полученную соль подвергают электролизу:



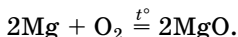
Иногда для получения магния применяют реакции

**Физические свойства.**

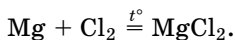
Магний — блестящий серебристо-белый металл, сравнительно мягкий и пластичный, тускнеющий на воздухе в результате окисления. В отличие от бериллия он парамагнитен.

Химические свойства.

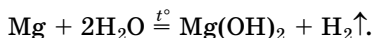
В химическом отношении магний активен. По свойствам он близок к щелочноземельным металлам. В виде порошка или проволоки он горит на воздухе ослепительным белым светом с образованием белого дыма MgO :



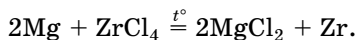
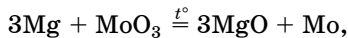
При нагревании магний реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом, образуя соответствующие бинарные соединения, например:



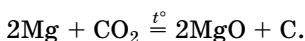
Магний не взаимодействует с водой при низкой температуре, но реагирует с ней при нагревании:



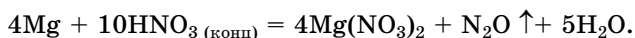
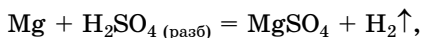
Магний легко восстанавливает многие металлы из их оксидов и хлоридов, поэтому его используют для получения редких металлов (магнийтермия), например:



Раскаленный магний горит в атмосфере углекислого газа, восстанавливая его до углерода:

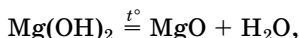


Как типичный металл-восстановитель он реагирует с кислотами, например:

**ОКСИД МАГНИЯ**

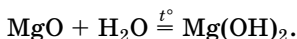
В природе MgO встречается в виде минерала периклаза, обычно окрашенного в зеленый цвет из-за содержания примесей FeO .

Оксид магния получают из карбоната, гидроксида или сульфата магния сильным прокаливанием:

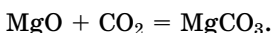
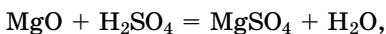


MgO — белый, тугоплавкий порошок (жженная магнезия). Связь в MgO имеет высокую степень ионности, с чем связана довольно высокая температура плавления.

Как типичный основной оксид, MgO реагирует с водой при нагревании, образуя гидроксид магния:



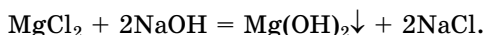
Он также взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами, например:



ГИДРОКСИД МАГНИЯ

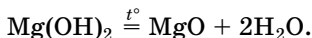
Гидроксид магния встречается в природе в виде брусита — мягкого минерала, кристаллизующегося в виде тонких гексагональных пластинок, имеющих стеклянный блеск и окраску с перламутровым блеском (интерференцией).

Mg(OH)₂ получается в виде малорастворимого белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния, например:

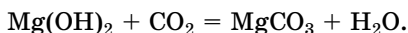
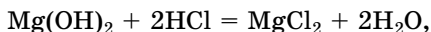


Mg(OH)₂ — белый порошок, плохо растворимый в воде. Он растворяется в кислотах, но в отличие от Be(OH)₂ не растворяется в щелочах, так как не является амфотерным основанием.

При нагревании выше 900°C Mg(OH)₂ превращается в оксид магния:



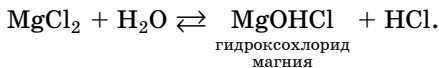
Как типичное основание он взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами, например:



СОЛИ МАГНИЯ

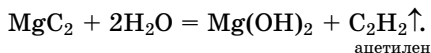
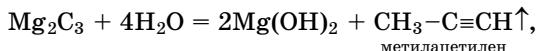
Реакции их получения типичны для солей металлов. Их физические свойства аналогичны свойствам солей щелочноземельных металлов (см. п. 7.4–7.6).

Все растворимые соли магния гидролизуются по катиону, например:

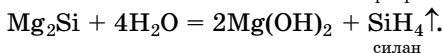
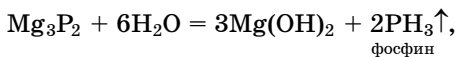
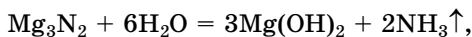


Растворы этих солей имеют кислую среду.

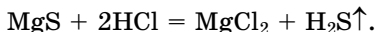
Карбиды магния имеют различный состав и строение: Mg_2C_3 (аллиленид) и MgC_2 (ацетиленид). Они необратимо гидролизуются с образованием, соответственно, пропина (метилацетилена) или ацетилена:



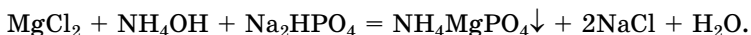
Другие бинарные соединения магния (сульфид, нитрид, фосфид и силицид) легко гидролизуются водой с образованием соответствующих газов:



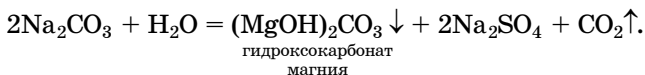
С выделением тех же газов протекают реакции указанных соединений с кислотами-восстановителями, например:



Для качественного определения ионов магния обычно используют аммиачные растворы в присутствии фосфат-ионов, в результате чего образуется нерастворимый осадок двойного фосфата аммония-магния, например:



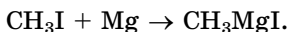
При действии соды на растворимые соли магния получается не средняя соль, а смесь основных карбонатов, которая применяется в медицине под названием белой магнезии, например:



Применение.

Магний и сплавы на его основе широко применяют как конструкционные материалы в ракетно-, самолето- и автомобилестроении. Эти материалы, содержащие до 80% магния и добавки алюминия, марганца, лантана, церия, отличаются малой плотностью, высокой прочностью, хорошей электропроводностью, устойчивостью к коррозии.

Большое практическое значение имеет реакция между металлическим магнием и органическими галогенопроизводными. При этом образуется магнийорганическое соединение (реактив Гриньяра). Например, с иодистым метилом образуется иодид метилмагния:



Такие реактивы широко используются в органическом синтезе.

Соединения магния используются в медицине. Гидроксид — в составе седативного средства «Альмагель». Горькая (английская) соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — известное слабительное лекарство. Жженая магнезия MgO используется как средство для понижения кислотности желудочного сока при язвенной болезни, гастрите и других заболеваниях. Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — осушающее средство, которое применяется как присыпка.

Биологическая роль.

Комплексные соединения магния играют огромную роль в жизнедеятельности растений и животных организмов. Так, ион Mg^{2+} является комплексообразователем в пигменте зеленых растений — хлорофилле — соединении, играющем роль катализатора в процессе фотосинтеза.

Магний в организме человека находится в виде ионов Mg^{2+} , а также комплексов с белками, нуклеиновыми кислотами и другими органическими соединениями. От концентрации ионов Mg^{2+} зависит устойчивость рибосом.

Недостаток магния в почве как микроэлемента вызывает заболевания растений (хлороз, «мраморность» листьев и др.). При низких содержаниях его в кормах наблюдаются заболевания и у сельскохозяйственных животных. Магниевым микроудобрением служит доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

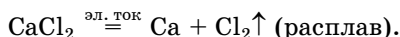
7.4. КАЛЬЦИЙ

Кальций относится к самым распространенным элементам. Его содержание в земной коре 3,4% масс. В огромных количествах карбонат CaCO_3 встречается в виде известняка и мрамора. Он

же в виде мела находится в скоплениях раковин корненожек и других морских микроорганизмов. Целые горы состоят из двойного карбоната кальция и магния — доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Большие количества кальция встречаются в природе в виде сульфата кальция — гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

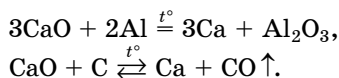
Получение.

Металлический кальций получают главным образом электролитическим способом. Электролизу обычно подвергают расплав хлорида кальция.



Получающийся металл содержит примесь CaCl_2 , поэтому его переплавляют, а для получения высокочистого кальция перегоняют. Оба процесса проводят в вакууме.

Кальций можно получить также восстановлением из его оксида при высоких температурах (выше 1000°C), например:



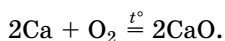
Последняя реакция обратима. Для предотвращения протекания обратной реакции смесь паров кальция и оксида углерода (II) быстро охлаждают инертным газом.

Физические свойства.

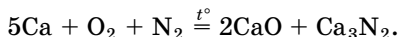
Кальций — серебристо-белый блестящий металл. Его плотность, температура плавления и кипения выше, чем у щелочных металлов (см. табл. 7.1).

Химические свойства.

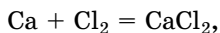
Кальций — сильный восстановитель. Он реагирует с большинством неметаллов. При нагревании в кислороде он воспламеняется:



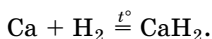
При нагревании на воздухе он сгорает, образуя оксид и нитрид кальция:



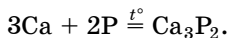
Кальций взаимодействует с галогенами при низкой температуре:



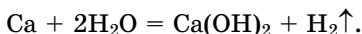
а с водородом реагирует при $300\text{--}400^\circ\text{C}$:



При более высоких температурах он взаимодействует с азотом и фосфором, образуя нитриды и фосфи́ды, например:

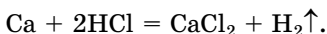


Кальций активно взаимодействует с водой, вытесняя водород:



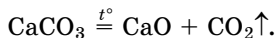
Образующийся прозрачный раствор гидроксида кальция (известковая вода) быстро мутнеет из-за выпадения осадка гидроксида кальция. Эту суспензию называют «известковым молоком».

Из кислот-восстановителей кальций также вытесняет водород, например:



ОКСИД КАЛЬЦИЯ

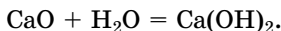
В технике оксид кальция называют негашеной или жженой известью. Последнее ее название указывает на способ получения — «обжигание» карбоната кальция (в виде известняка или мела):



Он также может быть получен разложением гидроксида кальция и прямой реакцией металла с кислородом.

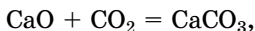
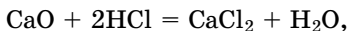
Оксид кальция CaO представляет собой белое термостойкое вещество, плавящееся при температуре около 2600°C.

Оксид кальция (жженная известь) обладает ярко выраженными основными свойствами. При взаимодействии с водой он образует гидроксид:



В технике этот процесс получил название «гашение извести», а ее продукт — гидроксид кальция — называется гашеной известью.

Как типичный основной оксид CaO взаимодействует с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, образуя соответствующие соли, например:

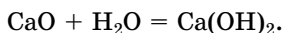


цинкат кальция

ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ

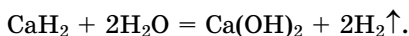
Это соединение образуется при взаимодействии кальция или его оксида — жженой извести с водой.

Если смочить жженую известь водой, то она впитывается пористыми кусками извести и реагирует с ней с выделением значительного количества теплоты. При этом часть воды превращается в пар, а куски извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция. Этот процесс называется гашением:



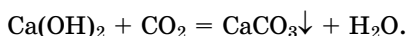
Если при гашении заменить воду раствором гидроксида натрия, то получается так называемая натронная известь (смесь Ca(OH)_2 и NaOH), которая применяется для поглощения CO_2 .

Для получения Ca(OH)_2 можно использовать реакции взаимодействия с водой гидрида, нитрида или фосфида кальция, например:



Гидроксид кальция Ca(OH)_2 , или гашеная известь, — сильное основание, средней растворимости в воде (чаще его относят к малорастворимым). Раствор гидроксида кальция называют известковой водой.

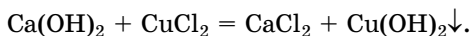
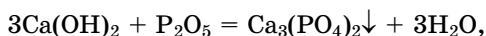
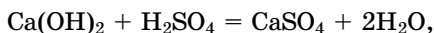
Поглощая углекислый газ из воздуха, гидроксид кальция превращается в карбонат кальция:



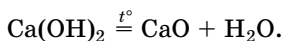
При сплавлении его с оксидом кремния (IV), т. е. песком, образуется силикат кальция:



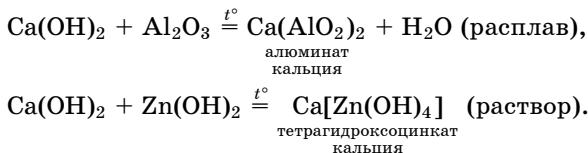
Как типичное основание гидроксид кальция взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами и солями, например:



При прокаливании Ca(OH)_2 разлагается на оксид и воду:



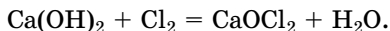
Гидроксид кальция способен взаимодействовать с амфотерными оксидами и гидроксидами:



При действии хлора на гидроксид кальция получают хлорид-гипохлорит кальция, или хлорную известь:

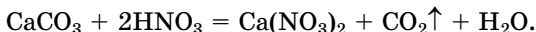


Эту реакцию часто записывают следующим образом:



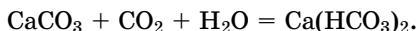
СОЛИ КАЛЬЦИЯ

Большинство солей кальция образуются в результате типичных реакций. В частности, нитрат кальция получают при взаимодействии карбоната с азотной кислотой:



Их физические свойства в большинстве аналогичны другим солям металлов. Они, как правило, мало растворимы в воде.

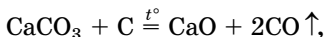
Карбонат кальция не растворим в воде, но в присутствии углекислого газа CaCO_3 растворяется, образуя гидрокарбонат кальция:



При прокаливании (1000°C) карбонат кальция разлагается с образованием двух оксидов:

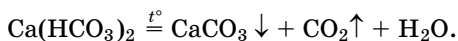


Оксид кальция образуется и в результате следующей реакции:

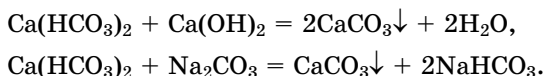


которая не требует столь высокой температуры.

Гидрокарбонат кальция разлагается при невысоких температурах даже в растворе с образованием осадка карбоната кальция:



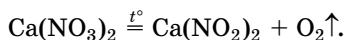
Эта реакция используется для удаления временной или карбонатной жесткости воды. С этой же целью можно использовать добавки щелочей, а также карбонатов или фосфатов щелочных металлов, например:



Смесь нитрата и нитрита кальция можно получить при взаимодействии гидроксида кальция с оксидом азота (IV):



При нагревании (450–500°C) нитрат кальция разлагается с выделением кислорода, что используется для его получения в лаборатории:

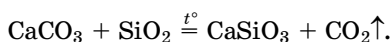


Применение.

Фторид кальция CaF_2 — плавиковый шпат применяется в качестве флюса при выплавке металлов из руд. Это одно из самых прочных веществ, и при этом оно сравнительно легко плавится.

Безводный хлорид кальция хорошо поглощает влагу. В промышленности и в лаборатории его используют в качестве осушителя. Водный раствор хлорида кальция имеет низкую температуру заморозания (–20°C), поэтому его используют в холодильных установках.

Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называют известковым раствором. Она служит для скрепления кирпичей при укладке стен. Также ее применяют для изготовления так называемого силикатного кирпича, для чего смесь песка (SiO_2) с карбонатом кальция прессуют и нагревают паром в автоклавах:



В медицине используется карбонат кальция CaCO_3 , который входит в состав препаратов с витамином D, используемых для укрепления костной ткани.

Растворы хлорида кальция CaCl_2 вводятся внутривенно для повышения свертываемости крови. В травматологии для изготовления повязок при переломах используют гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в стоматологии — для слепков полости рта используется жженный гипс $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Недостаток кальция в организме очень опасен (для костей, нервной и мышечной тканей и др.), поэтому его восполняют соответствующими препаратами (глюконат кальция и др.). Многие препараты на основе кальция являются антидотами, т. е. обладают антитоксическим действием.

Биологическая роль.

В организме человека кальций является макроэлементом, общее содержание которого составляет около одного килограмма. Кальций входит в состав солей, которые являются основой костной и зубной тканей.

Кальций и магний являются антагонистами, т. е. добавление одного элемента приводит к вытеснению другого.

В отличие от иона магния, ион кальция является внеклеточным катионом. При длительном поступлении в организм солей магния наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков.

Кальций содержится в каждой клетке организма: в частности, он является «скрепкой» липидов при образовании ими бислойных мембран.

В крови и лимфе кальций находится в соединениях с белками. Механизм свертывания крови состоит из ряда этапов, многие из которых зависят от наличия иона кальция.

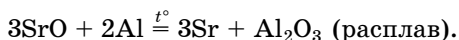
Ионы кальция принимают активное участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, в частности регулировании работы сердечной мышцы.

7.5. СТРОНЦИЙ

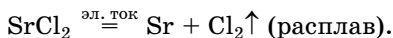
В природе его количества ограничены. Важнейшими минералами стронция являются стронцианит SrCO_3 и целестин SrSO_4 .

Получение.

Стронций получают в основном алюмотермическим методом:



Реже используется электролиз расплава SrCl_2 , а также разложение гидроксида или нитрида стронция, например:

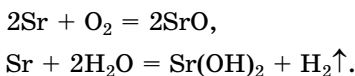


Физические свойства.

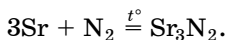
Стронций — серебристо-белый блестящий металл, очень мягкий и пластичный.

Химические свойства.

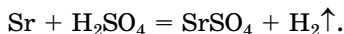
Стронций как типичный щелочноземельный металл легко взаимодействует с кислородом и водой:



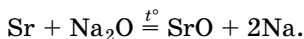
Непосредственно соединяясь с другими неметаллами, стронций образует нитрид, фосфид, гидрид, например:



Из кислот (кроме азотной и конц. серной) он вытесняет водород:



Будучи очень сильным восстановителем, стронций восстанавливает многие металлы из их оксидов, например:

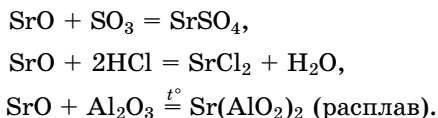


ОКСИД СТРОНЦИЯ

SrO можно получить прокаливанием карбоната стронция:

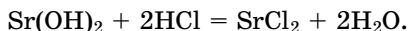


Для оксида стронция характерны все свойства основных оксидов — взаимодействие с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, в результате чего образуются соответствующие соли, например:

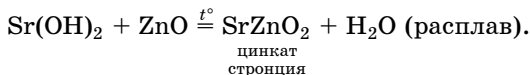


ГИДРОКСИД СТРОНЦИЯ

По химическим свойствам гидроксид стронция — сильное основание, которое взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами и солями, например:



Как все щелочи, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ взаимодействует с амфотерными соединениями — оксидами и гидроксидами, например:



СОЛИ СТРОНЦИЯ

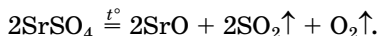
Эти соединения обладают многими типичными свойствами солей сильных оснований. В частности, карбонат стронция при нагревании разлагается с образованием двух оксидов:



Он взаимодействует и с кислотами, например:



При высокой температуре сульфат стронция также разлагается. При этом идет окислительно-восстановительная реакция:



Применение.

Радиоактивный изотоп ^{90}Sr — единственный долгоживущий изотоп щелочноземельных металлов, он используется в качестве β -излучателя. Карбонат этого металла SrCO_3 применяется в электронных вакуумных приборах. Соединения стронция используются также для получения эмалей, глазурей и др.

Биологическая роль.

Стронций относится к примесным микроэлементам. В организме его содержится 0,001% масс. Стронций играет важную роль в процессах образования костей (остеогенезе), где он в основном и содержится, частично замещая кальций.

Его радиоактивный изотоп ^{90}Sr , образующийся при ядерных взрывах, вызывает лучевую болезнь, в результате чего поражает-

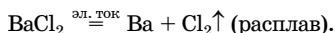
ся костная ткань и костный мозг. Накопление его в организме человека способствует развитию лейкемии и рака костей.

7.6. БАРИЙ

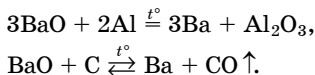
Этот элемент встречается в природе в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы барит BaSO_4 и витерит BaCO_3 .

Получение.

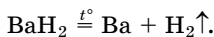
Барий получают главным образом электролитическим способом. Электролизу обычно подвергают расплавы солей, например:



Также барий можно получить восстановлением его оксида при высоких температурах (выше 1000°C) с использованием более сильных восстановителей:



Термическое разложение гидрида бария используют для получения его небольших количеств в чистом виде:



Физические свойства.

Барий — серебристо-белый металл, очень мягкий и пластичный.

Химические свойства.

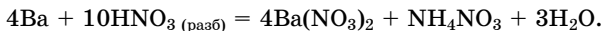
Барий — наиболее активный среди щелочноземельных металлов. Он не уступает в активности щелочным металлам, поэтому легко вступает в реакции с простыми веществами: кислородом, галогенами, водородом, азотом и фосфором, образуя соответствующие бинарные соединения.

Барий бурно взаимодействует с водой:

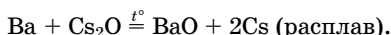


Насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ называется баритовой водой.

При взаимодействии бария с разбавленной азотной кислотой, как правило, образуется нитрат аммония:



Барий восстанавливает многие металлы из их оксидов, например:

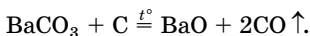


ОКСИД БАРИЯ

Оксид бария можно получить термическим разложением карбоната или нитрата бария, например:

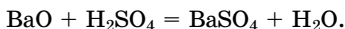
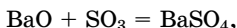


В промышленности оксид бария получают из карбоната бария при прокаливании его с углем:



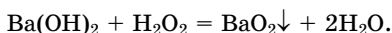
BaO — белый порошок, плавящийся при температуре 1923°C.

Оксид бария обладает ярко выраженными основными свойствами. Он энергично взаимодействует с водой, кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, например:

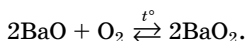


ПЕРОКСИД БАРИЯ

Основным методом получения пероксида бария является взаимодействие его гидроксида с концентрированным раствором H_2O_2 :

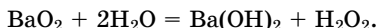


При нагревании (600°C) оксида бария в атмосфере кислорода также образуется пероксид:

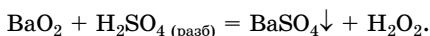


Однако при 800°C равновесие смещается влево.

Пероксид бария взаимодействует с водой с образованием пероксида водорода:

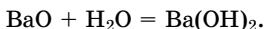


Пероксид водорода образуется и при взаимодействии пероксида бария с разбавленной серной кислотой:

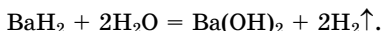


ГИДРОКСИД БАРИЯ

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется при взаимодействии бария или его оксида с водой:

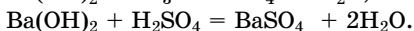
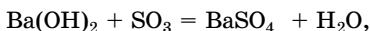


Для этого также можно использовать реакции взаимодействия с водой гидрида, нитрида, фосфида и пероксида бария, например:



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ — кристаллическое вещество, очень хорошо растворимое в воде.

Гидроксид бария — сильное основание. Как типичная щелочь он взаимодействует с кислотами, кислотными оксидами, солями, например:

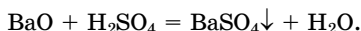


Гидроксид бария взаимодействует также с амфотерными оксидами и гидроксидами, например:

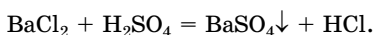


СОЛИ БАРИЯ

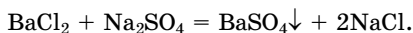
Сульфат бария получают, например, при действии серной кислоты на оксид бария:



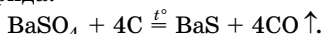
Нерастворимый в воде сульфат бария можно получить и при взаимодействии солей бария с серной кислотой или ее солями, например:



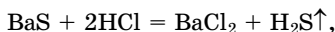
Сульфат бария нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах, поэтому образование белого нерастворимого в кислотах осадка при действии на какой-нибудь раствор солью бария служит указанием на присутствие в этом растворе сульфат-ионов, например:



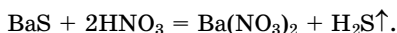
В электродуговых печах (600–800°C) сульфат бария восстанавливается коксом до сульфида:



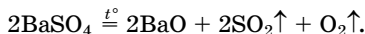
Полученный сульфид бария превращают в BaCl_2 действием HCl :



а в нитрат — действием HNO_3 :



При высокой температуре (> 1400°C) сульфат бария разлагается:



Применение.

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяется в аналитической химии как реактив на сульфат-ион.

Сульфат бария используется при весовом определении ионов SO_4^{2-} и Ba^{2+} , а также как добавка в производстве фотобумаги. В медицине — это контрастное вещество при рентгеновском просвечивании желудка и кишечника.

Биологическая роль.

Барий является примесным микроэлементом. Общее его содержание в организме составляет 0,00001%. В основном барий содержится в сетчатке глаза. Биологическая роль бария не выяснена.

Количественное определение бария служит тестом на заболевание лейкозом, так как при этом заболевании содержание бария в эритроцитах и в плазме крови увеличивается. Для организма ионы бария являются токсичными.

7.7. РАДИЙ

Радий является важнейшим представителем радиоактивного ряда урана. В настоящее время известны 14 его изотопов с массовыми числами 213, 218, 230 и др. Наиболее долгоживущий — ^{226}Ra .

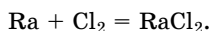
Радий является ближайшим аналогом бария. Впервые он был получен электролизом расплава RaCl_2 . Он образуется также при разложении азида $\text{Ra}(\text{N}_3)_2$ в вакууме при 180–250°C.

Радий — серебристо-белый металл. Он принадлежит к наиболее активным металлам. В своих соединениях проявляет единственную степень окисления +2.

При взаимодействии с водой радий образует гидроксид радия:



С галогенами радий образует соли белого цвета, например:



При хранении они желтеют под действием собственного радиоактивного излучения.

Наиболее распространенными солями радия являются RaSO_4 и RaCO_3 , растворимость которых в воде столь же мала, как и соответствующих соединений бария.

Радий в смеси с бериллием используют для изготовления источников нейтронов. Его применяют в медицине, γ-дефектоскопии, а также для изготовления светящихся красок.

8. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IV

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg) образуют IV-подгруппу Периодической системы (табл. 8.1). Это полные электронные аналоги, поскольку каждый в своем периоде является последним элементом d -семейства. Электронная конфигурация валентных уровней их атомов: $(n - 1)d^{10}ns$. Полностью заполненный предпоследний электронный уровень атомов цинка, кадмия и ртути является очень стабильным и электронов не отдает, поэтому в осуществлении химических связей участвуют только s -электроны внешнего уровня. Эти электроны и определяют постоянную валентность, равную двум, а также характерную степень окисления +2. У ртути формально возможна и степень окисления +1 (при образовании катиона Hg_2^{2+}).

Таблица 8.1

Основные характеристики элементов IV-подгруппы

Характеристика	Zn	Cd	Hg
Валентные электроны	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2	+2	+2, +1
Относительная атомная масса	65,37	112,40	200,59
Радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Энергия ионизации, кДж/моль	904	866	1008
Относительная электроотрицательность	1,66	1,46	1,44
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0$, В	-0,76	-0,40	+0,85
Плотность, г/см ³	7,13	8,64	13,59
Температура плавления, °C	419,5	321	-38,9
Температура кипения, °C	906	767	357

Цинк, кадмий и ртуть диамагнитны. При температуре около абсолютного нуля цинк и кадмий ведут себя как сверхпроводники. От цинка к ртути растёт плотность, понижаются температуры плавления и кипения, повышается летучесть металлов.

У цинка, кадмия и ртути радиусы атомов меньше, а энергия ионизации выше, чем у металлов ПА-подгруппы, поэтому восстановительная активность выражена у них гораздо слабее и убывает при переходе от цинка к ртути. Цинк и кадмий в электрохимическом ряду напряжений расположены до водорода, а ртуть — после.

На свойствах ртути сказывается и лантаноидное сжатие, поэтому она сильнее отличается по свойствам от кадмия, чем кадмий от цинка.

В отличие от элементов подгруппы кальция, в подгруппе цинка с увеличением атомного номера элемента устойчивость однитипных соединений уменьшается. Особенно заметно устойчивость соединений падает при переходе от Cd к Hg. Например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ устойчивы, а гидроксид Hg (II) неизвестен.

Цинк, кадмий и ртуть, как и все *d*-элементы, образуют большое число комплексных соединений. Для цинка наиболее характерно координационное число 4, для кадмия — 4 и 6. У ртути (II) известны координационные числа 2, 4 и 6.

Комплексообразование может происходить как за счёт свободных орбиталей ионов металлов, так и за счёт неподелённых пар $(n-1)d^{10}$ -электронов. При этом в ряду Zn^{2+} – Cd^{2+} – Hg^{2+} по мере увеличения размеров $(n-1)d$ -орбиталей возрастает устойчивость комплексов с лигандами, способными выступать в роли акцепторов электронных пар.

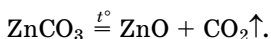
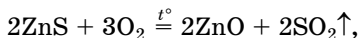
Цинк, кадмий и ртуть — микроэлементы, причем первый относится к основным биогенным элементам, а последние к примесным.

8.2. ЦИНК

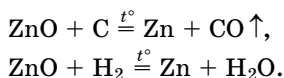
Содержание цинка в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ масс. Главными природными соединениями цинка являются сфалерит (цинковая обманка) ZnS и галмей ZnCO_3 . Цинк входит также в состав полиметаллических руд.

Получение.

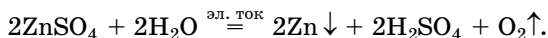
Цинк в свободном состоянии получают химическим восстановлением или электролизом растворов. В обоих способах руду сначала обжигают, переводя ее в оксид цинка:



Из оксида цинк восстанавливают углеродом (коксом) или водородом:



Для получения чистого цинка оксид ZnO растворяют в разбавленной серной кислоте, а образовавшийся раствор ZnSO_4 подвергают электролизу. При этом на катоде выделяется металлический цинк, а на аноде — кислород:

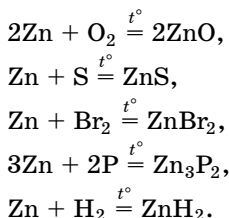


Физические свойства.

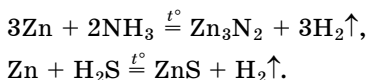
Цинк — это металл синевато-белого цвета. На влажном воздухе его поверхность покрывается защитной пленкой основной соли $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ и тускнеет. При низкой температуре цинк довольно хрупок, но при нагревании становится пластичным и тягучим, легко подвергается прокатке и волочению. Он легко образует сплавы с другими металлами.

Химические свойства.

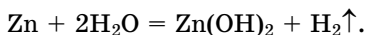
Цинк — активный металл. При нагревании он весьма энергично взаимодействует с активными неметаллами и даже с водородом, например:



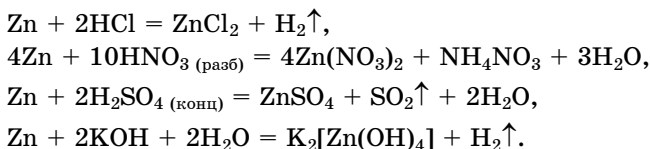
При повышенной температуре цинк взаимодействует также с аммиаком и сероводородом, вытесняя водород:



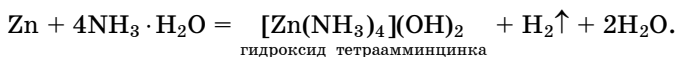
Цинк реагирует с водой, но только до образования на поверхности металла защитной пленки гидроксида цинка:



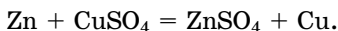
Цинк является амфотерным металлом, т. е. он хорошо растворяется и в кислотах, и в щелочах. Это видно из следующих реакций:



Цинк растворяется в водном растворе аммиака, так как образует хорошо растворимое комплексное соединение:

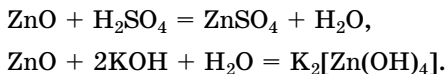


Он вытесняет металлы, стоящие в ряду напряжений правее него, из растворов их солей:



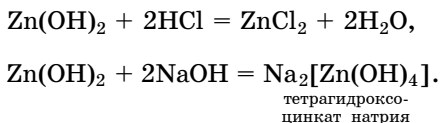
ОКСИД ЦИНКА

ZnO — это порошок белого цвета, тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2000^\circ\text{C}$). Его получение описано выше. Он плохо растворяется в воде и является амфотерным оксидом, что видно из следующих реакций:



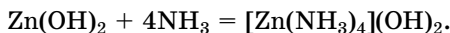
ГИДРОКСИД ЦИНКА

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — белое вещество, малорастворимое в воде, получается из растворов солей осаждением в слабощелочной среде. Он является амфотерным гидроксидом, поэтому легко растворяется и в кислотах, и в щелочах, например:

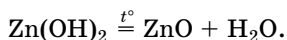


В зависимости от концентрации щелочи, помимо тетрагидроксоцинкатов металлов, в этой реакции могут получаться гексагидроксоцинкаты, например $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$.

Гидроксид цинка легко растворяется в водном растворе аммиака:

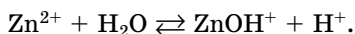


При нагревании выше 100°C он разлагается:



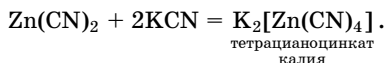
СОЛИ ЦИНКА

Реакции получения таких солей типичны. Соли цинка с сильными кислотами (хлориды, бромиды, иодиды, сульфаты, нитраты и некоторые другие) хорошо растворимы в воде. При этом они подвергаются гидролизу по катиону, образуя кислую среду:



Катионы цинка существуют в водных растворах в виде устойчивых аквакомплексов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Для цинка характерны и кристаллогидраты, например $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее прочным является комплекс с π -акцепторным CN^- -лигандом, который легко образуется при действии на растворы солей цинка цианидов металлов. Образующийся вначале осадок $\text{Zn}(\text{CN})_2$ в избытке цианида растворяется:



Из солей цинка в воде растворимы хлориды, нитраты, сульфаты. Следует отметить особо сульфид цинка ZnS . Это порошок бледно-желтого цвета, не растворимый в воде и в растворах слабых кислот (CH_3COOH), но растворимый в растворах сильных кислот (например, в разбавленной соляной кислоте), что используется в качественном и количественном анализе.

Применение.

Цинк применяется для нанесения покрытий на железные и стальные изделия (оцинкованное железо) с целью защиты их от коррозии; для изготовления сплавов с алюминием, никелем и медью (мельхиора, нейзильбера, томпака, латуни, используемых в автомобиле- и самолетостроении); для изготовления гальванических элементов.

Оксид цинка ZnO используется как катализатор во многих химических процессах. Он входит в состав цинковых белил, парфюмерных, косметических и медицинских средств. Оксид цинка — основа мазей для лечения ожогов и язв.

Хлорид цинка ZnCl_2 используется при пайке (так как он удаляет оксиды с поверхности металлов), в процессе переработки

древесины для предотвращения ее гниения, а также в медицине в качестве антисептика. Концентрированный раствор ZnCl_2 , растворяющий клетчатку, используется в производстве пергамента.

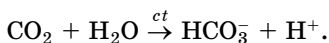
Сульфат цинка (цинковый купорос) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — основной компонент растворов для электролитической оцинковки металлов. Его применяют в медицине как прижигающее, вяжущее, дезинфицирующее средство.

Сульфид цинка ZnS входит в состав литопона — минеральной краски, которая значительно дешевле свинцовых белил, но менее устойчива к свету. Сульфид цинка также используют в качестве люминофора в электронно-лучевых трубках, так как он светится под действием ультрафиолетовых и радиоактивных лучей.

Биологическая роль.

Цинк — необходимый элемент всех растений и животных. Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами: мясными, молочными, яйцами. В организме взрослого человека содержится 1,8 г (0,0024%) цинка. Из них 65% находится в мышцах, 20% — в костях. Остальное количество приходится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка в предстательной железе.

Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином — гормоном, регулирующим содержание сахара в крови. Ион цинка входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков. Одним из наиболее изученных является комплекс цинка в составе фермента карбоангидразы, которая обеспечивает гидратацию CO_2 :



Эта реакция нужна для нормального дыхания.

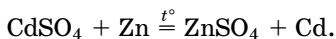
При недостатке цинка в почве нарушается белковый и углеродный обмен, тормозится синтез хлорофилла и витаминов, замедляется рост растений. Дефицит цинка устраняется использованием цинксодержащих удобрений.

8.3. КАДМИЙ

В отличие от цинка, кадмий является довольно редким элементом (содержание его в земной коре составляет $7,6 \cdot 10^{-6}\%$ масс.) и самостоятельных руд не образует. Чаще всего кадмий входит в состав цинковых руд в виде минерала гринокита CdS , а также в состав полиметаллических руд.

Получение.

Из отходов цинкового производства, обработанных серной кислотой, металлический кадмий выделяют цинком в соответствии со следующей реакцией:

**Физические свойства.**

Кадмий — серебристо-белый металл. Во влажном воздухе он покрывается оксидной пленкой и теряет блеск. В воде кадмий не растворяется, так как при соприкосновении с нею его поверхность покрывается труднорастворимым слоем гидроксида кадмия.

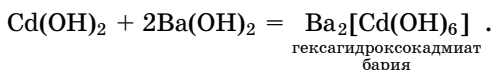
Химические свойства.

Кадмий реагирует при нагревании с галогенами, кислородом, серой, фосфором. В щелочах он практически не растворяется, а в кислотах — менее энергично, чем цинк (реакции аналогичны реакциям для цинка).

СОЕДИНЕНИЯ КАДМИЯ

Оксид кадмия CdO — порошок коричневого цвета, не растворяется в воде, но растворяется в кислотах (реакции аналогичны реакциям для оксида цинка).

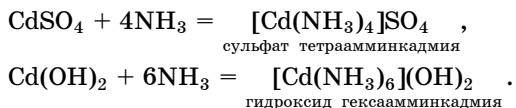
Оксиду CdO соответствует гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$, не растворимый в воде. Гидроксид кадмия кислотные свойства проявляет в меньшей степени, чем $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Однако при длительном кипячении взвеси $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в концентрированных щелочах образуются гидроксокадмиаты, например:



Гидроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ является термически более устойчивым, чем $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Он разлагается при температуре выше 300°C с образованием оксида кадмия.

При растворении соединений Cd (II) в воде, а также при взаимодействии CdO и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы, например $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а из растворов солей кадмия выделяются кристаллогидраты, например $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Из других катионных комплексов наиболее устойчивы комплексы с аммиаком, например $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, легко образующиеся при действии аммиака на растворы солей или гидроксида кадмия, например:



Из анионных комплексов наиболее прочными являются соединения со следующими лигандами: Cl^- , Br^- , I^- и CN^- , например $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{CdBr}_4]^{2-}$, $[\text{CdI}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Из солей кадмия в воде растворяются галогениды, сульфаты, нитраты и некоторые другие. Многие из них растворяются также в органических растворителях.

Образование желтого осадка сульфида CdS является качественной реакцией на присутствие иона Cd^{2+} в растворах.

Применение.

Кадмий сильно поглощает медленные нейтроны, поэтому кадмиевые стержни применяются в ядерных реакторах для регулирования скорости цепной реакции. Используется кадмий также в щелочных аккумуляторах и для получения легкоплавких сплавов. Сплавы кадмия с медью (кадмиевая бронза) служат для изготовления телеграфных, телефонных и троллейбусных проводов, так как они обладают большей прочностью и износостойкостью, чем медь.

Подобно цинку, кадмий используется для покрытия стальных изделий с целью защиты от коррозии. В морской воде и в некоторых других условиях кадмирование более эффективно, чем цинкование.

Сульфид кадмия CdS применяется в качестве фотосопротивления, т. е. вещества, электросопротивление которого зависит от интенсивности падающего на него света.

Биологическая роль.

В организме взрослого человека содержится 50 мг ($7 \cdot 10^{-5}\%$) кадмия. 30% кадмия локализуется в почках, а остальное количество содержится в печени, легких, поджелудочной железе.

Все растворимые в воде соединения кадмия ядовиты. Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате его присоединения к ДНК нарушается ее функционирование.

Хроническая интоксикация кадмием может нарушить минерализацию костей. Это связано с близостью ионных радиусов Cd^{2+} (0,097 нм) и Ca^{2+} (0,099 нм). В результате кадмий способен замещать кальций, изменяя структуру костей и снижая их прочность.

Соединения кадмия могут вызывать нарушение белкового обмена, что проявляется в выделении белков плазмы через почки (про-

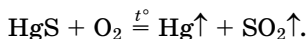
теинурия). Токсичное действие соединений кадмия на организм вызывается еще и тем, что ион Cd^{2+} вступает во взаимодействие с сульфгидрильными группами $-\text{SH}$ белков, в том числе ферментов, а также аминокислот. Блокирование этих групп приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков.

8.4. РТУТЬ

Содержание ртути в земной коре составляет $7,0 \cdot 10^{-7}\%$ масс. Изредка она встречается в самородном виде (в виде вкраплений в горные породы). Главным природным соединением ртути является киноварь HgS красного цвета.

Получение.

Металлическую ртуть получают путем обжига руды. При этом ртуть выделяется в виде паров, которые конденсируются в охлаждаемом приемнике:



Физические свойства.

Ртуть — серебристо-белый металл; единственный, находящийся при комнатной температуре в жидком состоянии.

Она растворяет многие металлы (олово, свинец, медь, кадмий, цинк, серебро, золото), образуя сплавы-амальгамы. Однако амальгама кадмия — это не сплав, а раствор. Амальгамы можно получить растиранием или даже простым перемешиванием металла со ртутью. При этом часто образуются интерметаллические соединения переменного состава, например NaHg , NaHg_2 , NaHg_4 . Ртуть не растворяется в воде и не растворяет железо. Поэтому ее транспортируют и хранят в железных сосудах и покрывают водой, чтобы избежать испарения.

Химические свойства.

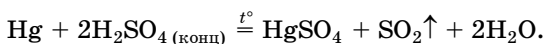
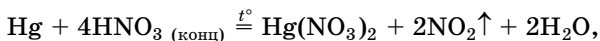
На воздухе ртуть при обычных температурах не окисляется, но при нагревании взаимодействует с кислородом воздуха, образуя оксид ртути (II) HgO красного цвета, который при более сильном нагревании (400°C) снова разлагается на ртуть и кислород.

С хлором, бромом, йодом ртуть реагирует при обычных условиях с образованием соответствующих галогенидов HgHal_2 (реакции аналогичны приведенным выше для цинка).

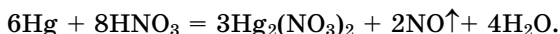
Ртуть легко взаимодействует с порошкообразной серой, образуя очень прочное соединение — сульфид ртути HgS . Эту реакцию используют для связывания разлитой ртути.

С бором, углеродом, кремнием, фосфором и азотом ртуть не взаимодействует.

Из металлов подгруппы цинка ртуть наименее активна. Например, она не растворяется в щелочах, а также в соляной и разбавленной серной кислотах. Ртуть растворяется только в кислотах, являющихся сильными окислителями. При этом могут получаться производные как Hg (II), так и Hg (I), например:



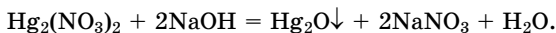
При действии разбавленной азотной кислоты на избыток ртути образуется нитрат ртути (I):



СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ (I)

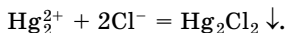
Все соединения ртути (I) содержат группу атомов —Hg—Hg— , т. е. в этих соединениях ртуть лишь формально одновалентна.

Гидроксид ртути (I) не существует, так как разлагается уже в момент своего образования с выделением из раствора оксида Hg_2O черного цвета:



Большинство производных ртути (I) бесцветны и трудно растворимы в воде. Хорошо растворяется нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющийся основным исходным веществом для получения других производных Hg (I).

Хлорид ртути (I), или каломель, Hg_2Cl_2 — белый, мало растворимый в воде порошок. Его получают действием соляной кислоты (или хлорида натрия) на растворимые соли ртути (I):



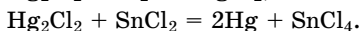
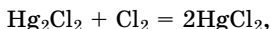
Каломель в воде растворяется незначительно и поэтому менее токсична, чем сулема.

При взаимодействии водных растворов каломели и аммиака образуется белый осадок амидохлорида ртути:

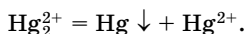


Эта реакция используется в химическом анализе для обнаружения ионов Hg_2^{2+} .

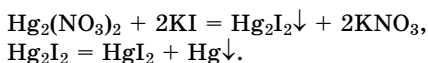
Соединения Hg_2^{2+} в зависимости от второго участника реакции проявляют восстановительные или окислительные свойства, например:



Соединения Hg_2^{2+} весьма склонны к диспропорционированию с выделением свободной ртути и образованием соответствующих соединений ртути (II):



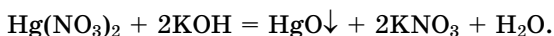
Так, при действии избытка KI на раствор нитрата ртути (I) выпадает желтый осадок иодида ртути (I), который сразу же распадается:



В некоторых случаях распад протекает столь быстро, что производные Hg_2^{2+} получить не удастся. Например, в результате обменных реакций Hg_2S и $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ не образуются, так как сразу же распадаются на свободную ртуть, нерастворимый HgS и малодиссоциирующий $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Более устойчивы Hg_2Cl_2 и Hg_2SO_4 , которые, однако, также распадаются при небольшом нагревании или интенсивном освещении.

СОЕДИНЕНИЯ РТУТИ (II)

Гидроксид ртути (II) неизвестен, так как уже при получении из солей разлагается с выделением оксида ртути (II):

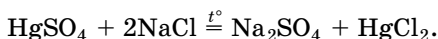


В зависимости от степени дисперсности образующийся оксид может быть красного или желтого цвета. HgO не растворяется в воде, но растворяется в кислотах (реакции аналогичны реакциям оксида цинка).

Из солей ртути (II) в воде растворимы нитрат, сульфат, ацетат, перхлорат, цианид.

Известен также сульфид ртути (II) HgS . Он может существовать в виде двух модификаций — черной и красной. Образующийся в обменных реакциях HgS черного цвета при возгонке превращается в красную модификацию. Красную окраску имеет и природный минерал киноварь.

Хлорид ртути (II) HgCl_2 (сулему) получают либо непосредственным взаимодействием ртути с хлором, либо нагревая смесь сульфата ртути (II) с хлоридом натрия:



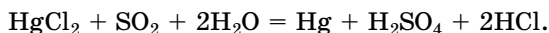
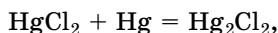
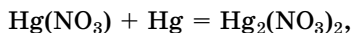
Сулема HgCl_2 представляет собой бесцветные кристаллы, достаточно хорошо растворимые в воде, спирте, эфире, пиридине. Это пример соли, являющейся слабым электролитом. В водном растворе HgCl_2 находится в молекулярной форме, поэтому такой раствор практически не проводит электрический ток.

В химическом анализе для обнаружения ионов Hg^{2+} в растворе сулемы используют реакцию их взаимодействия с водным раствором аммиака:

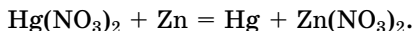


В результате реакции образуется осадок амидохлорида ртути белого цвета.

Производные ртути (II) проявляют окислительные свойства, например:

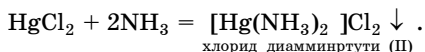


Сама ртуть легко восстанавливается из солей более активными металлами:



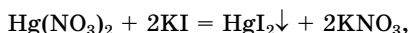
КОМПЛЕКСЫ РТУТИ

Аммиакаты ртути (II) образуются (в виде осадка) только при большом избытке NH_3 в концентрированном растворе NH_4Cl , например:

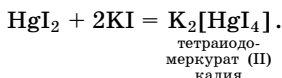


В водных растворах ионы ртути (II) существуют в виде устойчивых аквакомплексов $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, а из водных растворов ее солей выделяются кристаллогидраты, например $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

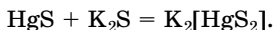
Комплексы Hg (II) очень устойчивы и легко образуются в растворах. Так, нерастворимый в воде иодид ртути HgI_2 красного цвета, образующийся по реакции



легко растворяется в избытке иодидов, например:



Таким же образом можно объяснить способность HgS растворяться в растворах сульфидов:



В ряду $\text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ по мере усиления способности анионов к π -акцепторному взаимодействию устойчивость галогенидных комплексов ртути (II) возрастает. Однако наиболее прочным является цианидный комплекс $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Применение.

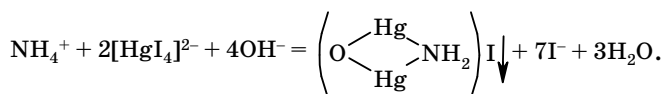
Металлическая ртуть применяется в производстве различных контрольно-измерительных приборов, таких как термометры, манометры, барометры, вакуум-насосы.

Источники ультрафиолетового света — ртутно-кварцевые лампы медицинского назначения — содержат пары ртути. При облучении светом этих ламп больничных и других помещений в них уничтожаются микроорганизмы, содержащиеся в воздухе. С помощью ультрафиолетовых лучей лечат различные кожные заболевания.

Ртуть применяют в химической промышленности в качестве катода при электролизе раствора NaCl, а также как катализатор при получении многих органических веществ.

Затвердевающие амальгамы олова и серебра используют для пломбирования зубов, а также в производстве зеркал. Амальгамы активных металлов — хорошие восстановители. На растворимости в ртути золота основан один из методов выделения его из руды.

Щелочной раствор тетраиодомеркурата калия $K_2[HgI_4]$ (реактив Несслера) используют для обнаружения ионов аммония NH_4^+ в растворе. При этом образуется красно-бурый осадок или появляется желто-оранжевое окрашивание (при следовых количествах солей аммония):



Каломель Hg_2Cl_2 используется для изготовления каломельных электродов. В отличие от каломели сулема $HgCl_2$ чрезвычайно ядовита, обладает фунгицидным и бактерицидным действием. Разбавленные водные растворы сулемы (1 г на 1 л воды) применяют в сельском хозяйстве для протравливания семян овощных и бахчевых культур перед посевом. В качестве протравителей семян используют также ртутьорганические соединения.

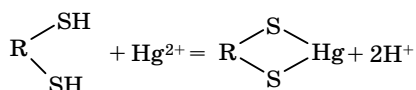
В медицине и ветеринарии в качестве антисептика используют амидохлорид ртути $HgNH_2Cl$. Для лечения кожных и венерических заболеваний применяют мази, содержащие оксид ртути HgO и сульфид ртути HgS .

Биологическая роль.

В организме взрослого человека содержится 13 мг ($2 \cdot 10^{-5}\%$) ртути. Около 70% ртути сосредоточено в жировой и мышечной тканях.

Ртуть и все ее растворимые соединения очень ядовиты. Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов и ингибированием ферментов. Например, сулема HgCl_2 вызывает изменение размеров, уменьшение осмотической устойчивости и снижение деформируемости эритроцитов, которые необходимы для их продвижения по капиллярам.

Токсичное действие соединений ртути на организм связано с тем, что ионы ртути, обладая высокими комплексообразующими свойствами, образуют прочные связи с серой сульфгидрильных SH-групп белков, в том числе ферментов:



Блокирование сульфгидрильных групп приводит к подавлению ферментативной активности и свертыванию белков.

9. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIA

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Бор (В), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In) и таллий (Tl) составляют главную подгруппу III группы (табл. 9.1). Наружные валентные уровни этих элементов содержат по 3 электрона, их конфигурация ns^2np^1 . Все элементы этой подгруппы, кроме бора, являются металлами. От бора к таллию увеличивается способность отдавать электроны, т. е. нарастает восстановительная активность. При возбуждении один из s -электронов наружного

Таблица 9.1

Основные характеристики элементов IIIA-подгруппы

Характеристика	В	Al	Ga	In	Tl
Валентные электроны	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Степени окисления	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3
Относительная атомная масса	10,81	26,98	69,72	114,82	204,38
Радиус атома, нм	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
Энергия ионизации, кДж/моль	800,6	577,4	578,8	558,3	589,3
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	26,7	44,0	37,6	30,0	30,9
Относительная электроотрицательность	2,04	1,61	1,81	1,78	1,62
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{э}^{3+}/\text{э}}^0$, В	-0,89	-1,676	-0,53	-0,34	-0,72
Плотность, г/см ³	2,34	2,70	5,90	7,31	11,85
Температура плавления, °С	2300	660,5	29,9	156,3	304
Температура кипения, °С	3658	2467	2403	2080	1457

энергетического уровня переходит на свободную орбиталь *p*-подуровня. Такое состояние отвечает валентности 3. Соединения, в которых элементы проявляют степень окисления +3, являются наиболее устойчивыми. Оксиды и гидроксиды алюминия, галлия, индия амфотерны, а оксиды таллия Tl_2O и Tl_2O_3 характеризуются только основными свойствами.

Из металлов данной подгруппы галлий и индий имеют кристаллические решетки, галлий — ромбическую, индий — тетрагональную. У галлия в узлах решетки находятся не отдельные атомы и ионы, а двухатомные молекулы Ga_2 , для разрушения которых не требуется много энергии, поэтому у него низкая температура плавления.

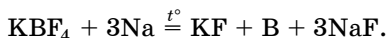
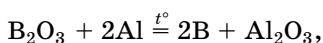
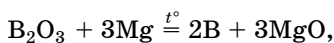
В расплавленном состоянии двухатомные молекулы галлия частично диссоциируют, появляются и отдельные атомы, и ионы, связанные друг с другом металлической связью. Электропроводность жидкого галлия выше, чем твердого металла.

9.2. БОР

Бор — неметалл, который сравнительно мало распространен в природе. Он относится к рассеянным элементам, встречается в различных минералах и горных породах. Соединения бора (бораты) можно обнаружить в буровых водах нефтяных месторождений. Борная кислота H_3BO_3 встречается в водах некоторых горячих источников. Известны также его минералы: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, сассолин H_3BO_3 .

Получение.

В промышленности бор получают восстановлением оксида или солей бора активными металлами: натрием, магнием, алюминием при нагревании:

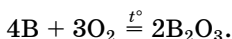


Физические свойства.

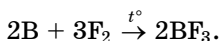
Бор существует в двух состояниях: в виде аморфного порошка и в виде кристаллов. По твердости кристаллический бор близок к алмазу, обладает полупроводниковыми свойствами. Аморфный бор плавится при температуре $2075^\circ C$, а кристаллический — при температуре $2300^\circ C$. Бор обнаруживает большое сходство с кремнием.

Химические свойства.

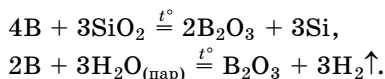
Бор проявляет двойственность, являясь и окислителем, и восстановителем. При обычных условиях кристаллический бор инертен, а аморфный проявляет восстановительные свойства. Он медленно окисляется кислородом воздуха. При температуре 700°C аморфный бор горит на воздухе красноватым пламенем, образуя оксид бора (борный ангидрид):



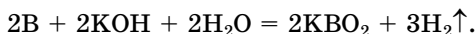
Он также окисляется фтором и другими галогенами при нагревании, например:



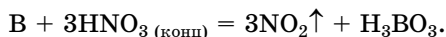
Как восстановитель бор ($E_{\text{B}/\text{H}_3\text{B}}^0 = -0,87 \text{ В}$) при высокой температуре взаимодействует с некоторыми оксидами и водяным паром, например:



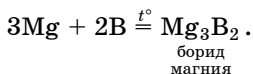
Бор реагирует со щелочами с выделением водорода:



По отношению к кислотам бор устойчив. Он реагирует только с кислотами-окислителями:



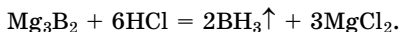
Как окислитель бор взаимодействует с металлами при сплавлении, образуя бориды, например:



В боридах бор имеет степень окисления -3 . Они имеют различный состав: Na_3B , Mg_3B_2 , AlB_2 , AlB_{12} . Последние два нестехиометричны, т. е. относятся к бертоллидам. Большинство боридов обладают высокой твердостью, термостойкостью и химической инертностью.

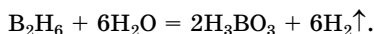
**СОЕДИНЕНИЯ БОРА
С ВОДОРОДОМ**

Непосредственно бор с водородом не взаимодействует. Его гидриды (бораны) получают косвенным путем, например по реакции



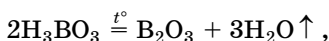
В результате этой реакции выделяется смесь боранов (BH_3 , B_2H_6 , B_4H_{10}), в которой преобладает B_4H_{10} . Гидриды бора — бесцветные, ядовитые вещества. Низкомолекулярные гидриды — газы, высокомолекулярные — жидкости или твердые вещества.

Все бораны — восстановители, в частности, с водой они реагируют с выделением водорода, например:

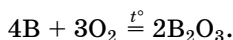


ОКСИД БОРА

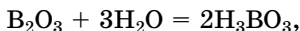
Бор образует только один оксид — B_2O_3 . Он получается при прокаливании борной кислоты:



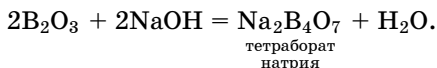
либо при сжигании бора при 700°C :



Это бесцветное гигроскопичное вещество. Как типичный кислотный оксид он взаимодействует с водой, образуя ортоборную кислоту:

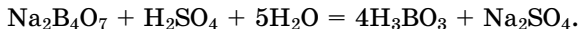


а взаимодействуя со щелочами — соли:

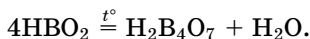


БОРНЫЕ КИСЛОТЫ

H_3BO_3 — ортоборная или просто борная кислота. Ее можно получить действием серной кислоты на тетраборат натрия:



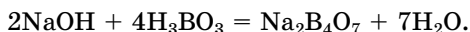
Это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде. При нагревании кристаллическая H_3BO_3 , отщепляя воду, последовательно превращается в метаборную (HBO_2) и тетраборную ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) кислоты:



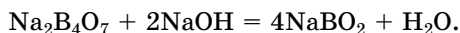
Ортоборная кислота более устойчива, чем тетраборная и метаборная.

СОЛИ БОРНЫХ КИСЛОТ

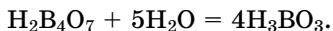
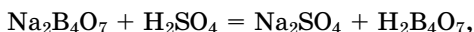
Соли ортоборной кислоты менее устойчивы, чем соли тетраборной и метаборной кислот. Из всех солей наибольшее применение находит тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, получаемый обычно по следующей реакции при недостатке NaOH :



В избытке щелочи образуется метаборат натрия:



При взаимодействии раствора тетрабората натрия с кислотами выделяется ортоборная кислота в результате последовательных превращений:



Из других соединений бора следует отметить карбид бора B_4C — нестехиометричное соединение, по твердости приближающееся к алмазу.

Применение.

Из соединений бора наибольшее использование находит тетраборат натрия (бура). Он применяется при сварке, резании и пайке металлов, в производстве легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий.

Водные и спиртовые растворы борной кислоты, растворы тетрабората натрия в воде и глицерине используются в медицине как дезинфицирующие средства.

Бораны применяются в качестве компонентов ракетного топлива.

Биологическая роль.

Бор содержится в мясе, рыбе, куриных яйцах, молоке. Бор обнаружен в костной и жировой тканях.

Роль бора (субмикроэлемента) и его соединений в организме человека и животных изучена мало. Имеются данные, указывающие на положительное влияние бора в определенных количествах на рост и продолжительность жизни. Вместе с тем бор

производит угнетающее действие на некоторые ферменты (каталазу и фосфатазу), а также на гормоны. Есть предположение, что, поскольку бор обнаружен в костях, то его недостаток может проявляться нарушениями в опорно-двигательном аппарате.

При ежедневном приеме небольших доз борной кислоты (до 0,5 г) в течение длительного времени происходит заметное снижение веса. Это обусловлено не только повышением уровня обмена, но и потерей воды клетками и тканями. Обезвоживающее действие бора отражается в первую очередь на протоплазме. При этом наблюдается его кумуляция, что является опасным для организма.

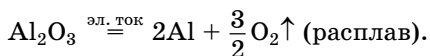
Бор — необходимый элемент для нормального развития и плодоношения растений. Такое действие бора обусловлено влиянием его на ферментативную систему, снабжающую корни кислородом.

9.3. АЛЮМИНИЙ

Алюминий — металл с постоянной валентностью, равной трем. Степень окисления только +3. По распространенности в литосфере алюминий занимает первое место среди металлов и третье место среди элементов. В природе он встречается в виде соединений — алюмосиликатов, а также в виде бокситов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, корунда Al_2O_3 и криолита Na_3AlF_6 .

Получение.

В промышленности алюминий получают электролизом раствора чистого Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2 при температуре около 950°C :

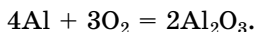


Физические свойства.

Алюминий — легкий серебристо-белый пластичный металл с высокими тепло-, электропроводностью и температурой плавления.

Химические свойства.

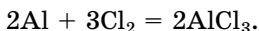
Алюминий — химически активный металл. Он легко окисляется кислородом воздуха с образованием окисной пленки:



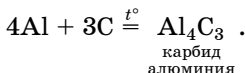
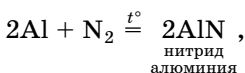
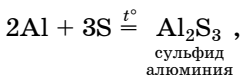
Если снять слой оксида, то алюминий взаимодействует с водой, особенно энергично при нагревании:



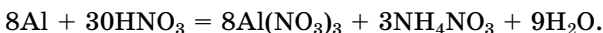
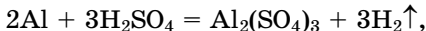
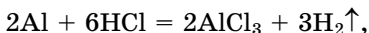
С галогенами он реагирует при комнатной температуре, например:



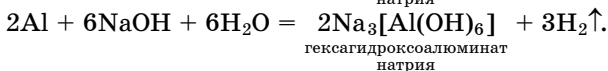
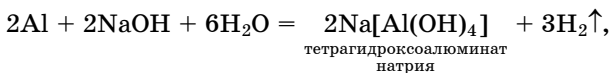
С другими неметаллами он реагирует при нагревании, например:



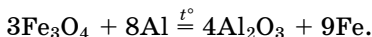
В концентрированных азотной и серной кислотах при низкой температуре на поверхности металла образуется окисная пленка, пассивирующая его, и реакция дальше не идет. С соляной, а также с разбавленными растворами серной и азотной кислот алюминий взаимодействует по уравнениям:



Реакции алюминия со щелочами могут протекать с образованием комплексных соединений различного состава:

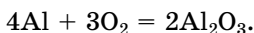


Алюминий — активный восстановитель. Он восстанавливает многие металлы из их оксидов. Этот метод называется алюмотермией, например:

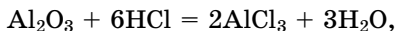


ОКСИД АЛЮМИНИЯ

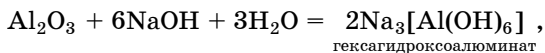
Оксид алюминия Al_2O_3 получается при окислении металла кислородом:



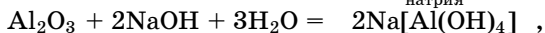
Это белое тугоплавкое вещество плотностью 3,960 г/см³, с температурой плавления 2050°C, не растворимое в воде. Оксид алюминия обладает амфотерными свойствами. В частности, он реагирует с кислотами:



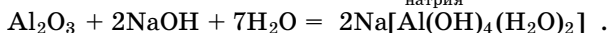
а в растворах щелочей образует комплексные соединения, например:



гексагидроксоалюминат
натрия

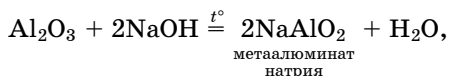


тетрагидроксоалюминат
натрия

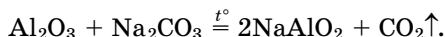


тетрагидроксодиакваалюминат
натрия

Сплавление оксида алюминия со щелочами или карбонатами дает соли метаалюминиевой кислоты, например:

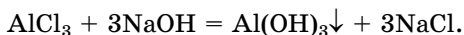


метаалюминат
натрия



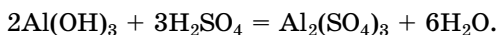
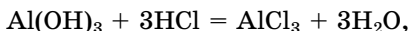
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Гидроксид алюминия получают действием недостатка щелочи на растворы солей алюминия (при избытке образуются комплексные соли):

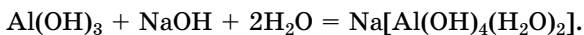


Это твердое вещество белого цвета, не растворимое в воде. Гидроксид алюминия является типичным амфотерным гидроксидом.

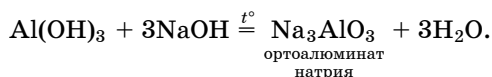
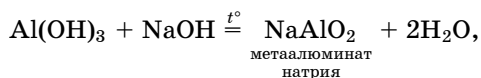
Он активно взаимодействует с кислотами, например:



Гидроксид алюминия реагирует со щелочами в растворе:

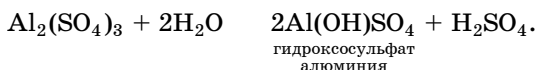


При сплавлении его со щелочами образуются соли метаалюминиевой или ортоалюминиевой кислот:

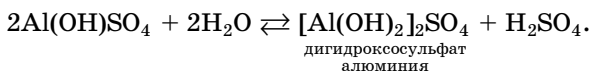


СОЛИ АЛЮМИНИЯ

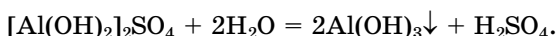
Большинство солей алюминия с сильными кислотами растворимы в воде. Соединения алюминия с хлором, бромом и йодом бесцветны и легкоплавки, растворимы не только в воде, но и в органических растворителях. Из галогенидов не растворима только соль AlF_3 — бесцветный тугоплавкий кристаллический порошок. Другие нерастворимые соли — AlPO_4 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)$. Характерным свойством солей алюминия является их гидролиз по катиону с образованием кислой среды. Характер гидролиза — ступенчатый или необратимый. Наиболее глубоко гидролиз протекает по первой ступени, например:



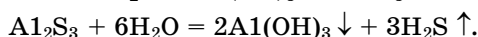
При создании определенных условий (разбавление и нагревание) гидролиз может осуществляться и по второй ступени:



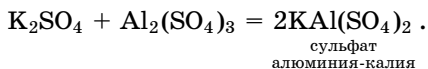
При дальнейшем разбавлении и более сильном нагревании выпадает белый студенистый осадок гидроксида алюминия — это третья ступень гидролиза сульфата алюминия:



Полному гидролизу подвергаются карбид, нитрид и сульфид алюминия:



Кроме типичных солей, алюминий образует двойные, или комплексные, соли. Чаще всего это соли серной кислоты, которые могут быть получены выпариванием эквимольных смесей растворов солей двух металлов, например:



Следует заметить, что в литературе последних лет встречается запись таких солей в виде комплексов, например $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$.

Кристаллогидраты двойных солей называются квасцами, например: $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмонатриевые квасцы, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые квасцы.

Внутренняя сфера таких комплексов неустойчива, поэтому в водном растворе они почти полностью диссоциируют на составляющие их ионы.

Применение.

Алюминий используется в производстве легких сплавов, а также в качестве легирующей добавки к другим металлам.

Хлорид алюминия используют в качестве катализатора в органическом синтезе.

Кристаллогидрат сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяют в текстильной промышленности и для очистки воды, а квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — как дубитель в кожевенно-обувной промышленности. В медицине их используют для прижигания и как кровоостанавливающее средство.

Гидроксид алюминия (в виде геля) и оксид алюминия входят в состав лекарства «Альмагель», назначение которого — уменьшить влияние повреждающих факторов на слизистую оболочку желудка. Он обладает также успокаивающим действием.

Биологическая роль.

Алюминий входит в состав межклеточных растворов и тканей живых организмов. Больше всего алюминия (преимущественно в связанном виде с белками) в мозге, печени и легких.

Из растений наиболее богаты алюминием перец, огурцы, абрикосы и черная смородина. Избыток алюминия в пище оказывает вредное влияние на организмы.

В небольших дозах (2 мг/л и ниже) ионы алюминия оказывают стимулирующее действие на прорастание семян, но в более высоких дозах они нарушают фосфорный обмен и задерживают рост корневой системы.

9.4. ГАЛЛИЙ

Галлий относится к рассеянным элементам. Он входит в состав некоторых полиметаллических руд.

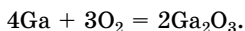
Получают галлий главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

Физические свойства.

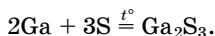
Галлий — серебристо-белый легкоплавкий металл. Жидкий галлий склонен к переохлаждению. Он имеет большой температурный интервал существования жидкого состояния.

Химические свойства.

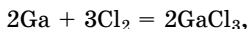
Галлий на воздухе при комнатной температуре покрывается прочной оксидной пленкой, а при сильном нагревании (выше 200°C) окисляется:



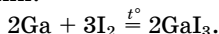
При нагревании с серой он образует сульфиды:



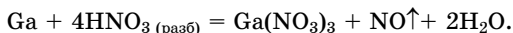
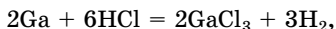
С хлором и бромом галлий взаимодействует при обычной температуре:



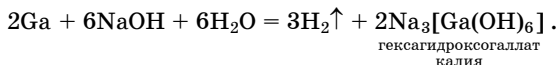
а с йодом — при нагревании:



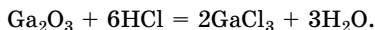
С водой галлий не взаимодействует, но растворяется в кислотах, например:



При взаимодействии с растворами щелочей галлий образует гексагидросогаллаты щелочных металлов, например:

**ОКСИД ГАЛЛИЯ**

Ga_2O_3 — кристаллическое вещество, не растворимое в воде, но растворяющееся в кислотах, например:

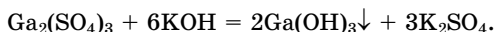


В щелочах оксид галлия также растворяется с образованием комплексных солей, например:

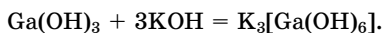
**ГИДРОКСИД ГАЛЛИЯ**

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ — не растворимый в воде студенистый осадок, проявляющий амфотерные свойства.

Получают его действием щелочей на соли Ga, например:



У $\text{Ga}(\text{OH})_3$ кислотная и основная функции проявляются в равной степени. В частности, он легко растворяется в щелочах, например:



СОЛИ ГАЛЛИЯ

Хлориды, нитраты, сульфаты галлия хорошо растворяются в воде, но при этом в значительной степени гидролизуются. Их растворы имеют кислую реакцию среды. Гексагидроксогаллат щелочного металла по характеру растворимости близок к соответствующему алюминату.

Для галлия известны также двойные соли, например галлатоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Применение.

Низкая температура плавления и высокая температура кипения позволяют применять жидкий галлий для изготовления высокотемпературных кварцевых термометров и для получения легкоплавких сплавов. Интерметаллические соединения галлия с сурьмой и мышьяком обладают полупроводниковыми свойствами.

Сплавы галлия находят широкое применение в технике.

Хлориды галлия применяют в органическом синтезе как катализаторы. Биологическая роль галлия не изучена.

9.5. ИНДИЙ

Индий относится к рассеянным элементам. Он входит в состав некоторых полиметаллических руд.

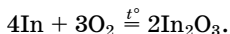
Получают индий главным образом из цинковых концентратов после выплавки из них цинка.

Физические свойства.

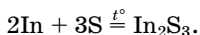
Индий — серебристо-белый легкоплавкий металл. Он в отличие от других металлов наиболее равномерно отражает световые волны всех длин.

Химические свойства.

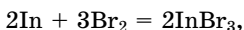
Индий на воздухе при комнатной температуре покрывается прочной оксидной пленкой, а при сильном нагревании (выше 200°C) окисляется:



С серой индий взаимодействует, образуя сульфиды:

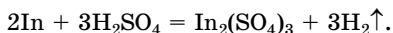


С хлором и бромом он взаимодействует при обычной температуре:

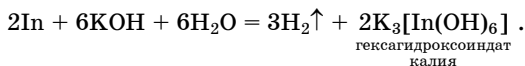


а с йодом — при нагревании.

С водой индий не взаимодействует, но растворяется в кислотах:

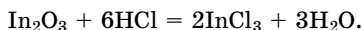


При взаимодействии индия с растворами щелочей образуются гексагидроксоиндаты щелочных металлов, например:



ОКСИД ИНДИЯ

In_2O_3 — кристаллическое вещество, не растворимое в воде, но растворяющееся в кислотах, например:

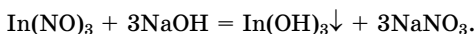


В щелочах оксид индия растворяется с трудом.

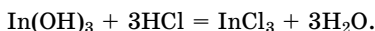
ГИДРОКСИД ИНДИЯ

$\text{In}(\text{OH})_3$ — не растворимое в воде основание, проявляющее амфотерные свойства.

Гидроксид индия получают в виде студенистого осадка действием щелочей на соли индия:



У $\text{In}(\text{OH})_3$ основные функции преобладают над кислотными. В частности, он активно реагирует с кислотами, например:



СОЛИ ИНДИЯ

Хлориды, нитраты, сульфаты индия бесцветны, хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизованы. Их растворы имеют кислую среду. Гексагидроксоиндаты щелочных металлов по характеру растворимости близки к соответствующим алюминатам.

Для индия известны двойные соли, квасцы, например индатокалиевые квасцы $\text{KIn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Применение.

Из индия изготавливают высококачественные зеркала прожекторов. Сплавы индия находят широкое применение в технике. Цинк-индиевыми сплавами покрывают стальные пропеллеры для увеличения коррозионной стойкости.

Хлориды индия применяют в органическом синтезе как катализаторы. Микродозы солей индия стимулируют рост волос.

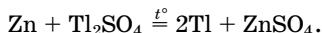
9.6.

ТАЛЛИЙ

Таллий относится к рассеянным элементам. Хотя в земной коре его содержание намного больше, чем, например, золота, серебра и ртути, но ни одно месторождение, содержащее минералы таллия, не представляет интереса для промышленного получения металла. Известны его минералы лорандит TlAsS_2 , круксит $(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$.

Получение.

Таллий получают при переработке различных руд как побочный продукт в результате восстановления более активными металлами, например:

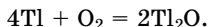


Физические свойства.

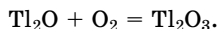
Таллий — серебристо-белый пластичный металл. Подобно щелочным металлам, он режется ножом. При температуре ниже -200°C таллий обладает свойством сверхпроводимости.

Химические свойства.

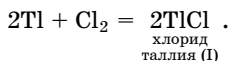
Таллий легко окисляется на воздухе:



В степени окисления +1 он проявляет сильные восстановительные свойства. Например, в результате дальнейшего окисления Tl_2O может образоваться оксид таллия (III):

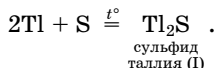


Из простых веществ таллий, как восстановитель, взаимодействует с галогенами, например:

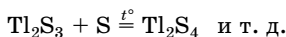
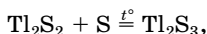
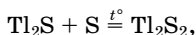


Галогениды таллия (кроме фторида) мало растворимы в воде.

С серой таллий взаимодействует при нагревании:



При этом могут образоваться также полисульфиды таллия, например:



Из сложных веществ таллий взаимодействует с водой, но только в присутствии кислорода:

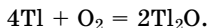


Со спиртами он реагирует подобно щелочным металлам.

Таллий реагирует с кислотами, но не растворяется в щелочах, а также в соляной и серной кислотах, так как его поверхность в последнем случае быстро покрывается плотной пленкой малорастворимого хлорида или сульфата.

СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ (I)

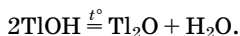
Оксид таллия (I) Tl_2O получается окислением металла кислородом воздуха:



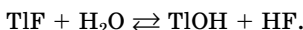
Это черный гигроскопичный порошок. Он взаимодействует с водой, образуя желтый гидроксид таллия (I):



Гидроксид таллия (I) — сильное основание, хорошо растворимое в воде. При нагревании он отщепляет воду, переходя в оксид таллия (I):

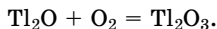


Соли таллия (I) в большинстве бесцветны и не образуют кристаллогидратов. При растворении в воде соли слабых кислот гидролизуются с образованием щелочной среды, например:

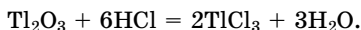


СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ (III)

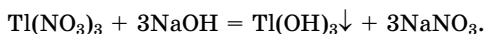
Оксид таллия (III) Tl_2O_3 образуется в результате окисления Tl_2O кислородом:



Он имеет коричневую окраску. С водой этот оксид не взаимодействует, но реагирует с кислотами, например:



Гидроксид таллия (III) получают осаждением щелочами из растворов его солей, например:



Это слабое, не растворимое в воде соединение красно-коричневого цвета.

Соли трехвалентного таллия менее растворимы в воде, чем аналогичные соли одновалентного таллия. Однако последние изучены лучше и имеют большее практическое значение.

Tl^{3+} проявляет также способность к образованию комплексов, в состав которых входят катионы таллия с зарядами +1 и +3, например, $\text{Tl}[\text{TlCl}_2\text{Br}_2]$ — дихлордибромоталлат (III) таллия (I). Здесь таллий (I) выступает в роли катиона, а таллий (III) входит в состав комплексного аниона.

Применение.

В химической промышленности металлический таллий, как и некоторые его соединения, используют в качестве катализаторов, в частности при восстановлении нитробензола водородом.

Таллий применяют для изготовления сверхпрочных, а также кислотоупорных сплавов. Например, сплав, содержащий 10% Tl, 20% Sn и 70% Pb, не реагирует со смесью серной, азотной и соляной кислот.

Соединения таллия используются для изготовления фотоэлементов.

Сульфат таллия (I) — токсичное вещество без вкуса и запаха, входит в состав инсектицидов и зооцидов — ядов против грызунов и вредителей сельскохозяйственных культур.

В медицине, в частности в физиотерапии, используют активированные таллием силикаты и фосфаты кальция и бария для преобразования первичного ультрафиолетового излучения в лучи эритемального действия («лучи загара»).

Соли таллия токсичны, их применяют для удаления волос при стригущем лишае. Широкому применению солей таллия в медицине препятствует то обстоятельство, что разница между терапевтическими и токсическими дозами у них невелика.

Биологическая роль.

Таллий обнаружен в растительных и животных организмах, хотя роль его не вполне ясна. Он содержится в табаке, корнях цикория, шпинате, древесине бука, в винограде и других растениях. Из животных больше всего таллия содержат медузы, актинии, морские звезды и другие обитатели моря.

Некоторые растения аккумулируют таллий в процессе жизнедеятельности. Например, таллий был обнаружен в свекле, произраставшей на почве, в которой аналитическими методами не удавалось его обнаружить, т. е. даже при минимальной концентрации таллия в почве свекла способна концентрировать и накапливать его.

10. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IIIВ

10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В эту подгруппу входят скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), актиний (Ac). (Фактически в ней содержатся еще два семейства, содержащие по 14 элементов, называемые лантаноидами и актиноидами. Они следуют в таблице Д. И. Менделеева соответственно за лантаном и актинием, но для удобства вынесены отдельно.)

Атомы элементов этой подгруппы имеют по 3 валентных электрона: два из них на внешнем *s*-подуровне и один на предвнешнем *d*-подуровне. Для всех элементов характерно трехвалентное состояние. По валентности атомы этих элементов сходны с атомами элементов главной подгруппы, но отличаются электронной конфигурацией внешнего и предвнешнего уровней (табл. 10.1).

Т а б л и ц а 10.1

Основные характеристики элементов IIIВ-подгруппы

Характеристика	Sc	Y	La	Ac
Валентные электроны	3d14s2	4d15s2	5d16s2	6d17s2
Степени окисления в соединениях	+3	+3	+3	+3
Относительная атомная масса	44,96	88,91	138,91	227,0
Радиус атома, нм	0,1570	0,1693	0,1915	0,1895
Энергия ионизации, кДж/моль	631	616	537,8	499
Относительная электроотрицательность	1,36	1,22	1,1	1,1
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{3^{3+}/3}^0$, В	-2,03	-2,37	-2,4	-2,60
Плотность, г/см ³	3,0	4,47	6,15	10,06
Температура плавления, °С	1541	1522	921	1050
Температура кипения, °С	2831	3338	3457	3200

Атомы элементов подгруппы скандия проявляют более ярко выраженные металлические свойства, чем элементы главной подгруппы той же группы.

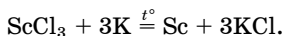
В подгруппе от скандия к актинию усиливаются металлические свойства, в этом же направлении у их оксидов ослабевают кислотные и увеличиваются основные свойства. В ряду гидроксидов $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Ac}(\text{OH})_3$ аналогично увеличиваются основные свойства и возрастает растворимость в воде.

10.2. СКАНДИЙ

В земной коре скандий содержится в незначительных количествах, но в отличие от других членов подгруппы он образует собственные минералы: стереттит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, встречающиеся крайне редко. Кроме того, скандий содержится в оловянных, вольфрамовых и урановых рудах.

Получение.

После предварительного концентрирования (обогащения) руд скандий получают электролизом расплавов хлоридов и нитратов. Кроме электролиза скандий можно получить восстановлением из его солей более активными металлами, щелочными или щелочноземельными, при высокой температуре, например:



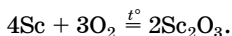
Физические свойства.

В свободном состоянии скандий представляет собой серебристо-белый, довольно мягкий металл, тускнеющий на влажном воздухе.

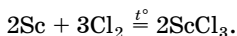
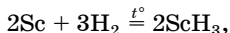
Химические свойства.

Металлические свойства у скандия выражены сильнее, чем у элементов главной подгруппы этой же группы. Он является сильным восстановителем и по химическим свойствам несколько похож на алюминий.

В обычных условиях поверхность скандия покрыта защитной оксидной пленкой, поэтому он не взаимодействует с водой. При нагревании скандий горит, образуя оксид Sc_2O_3 :

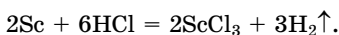


При повышенной температуре скандий взаимодействует с простыми веществами, образуя гидриды, нитриды, сульфиды, галогениды, например:



С малоактивными неметаллами скандий образует тугоплавкие соединения типа интерметаллических, например ScB_2 , ScC и др.

Так как скандий имеет отрицательное значение стандартного электродного потенциала, то он вытесняет водород из разбавленных соляной и серной кислот, например:

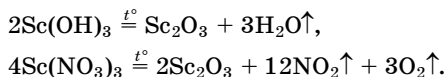


Разбавленную азотную кислоту он восстанавливает до нитрата аммония:



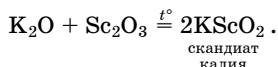
ОКСИД СКАНДИЯ

Оксид скандия получают термическим разложением гидроксида, карбоната или нитрата скандия, например:

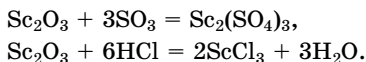


Этот оксид представляет собой тугоплавкое белое кристаллическое вещество.

У оксида скандия основные свойства выражены слабее, чем у оксидов других металлов данной подгруппы, и проявляются некоторые признаки амфотерности. Так, Sc_2O_3 при сплавлении с основными оксидами и щелочами образует соли — скандиаты, например:

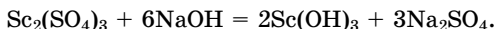


Оксид скандия взаимодействует также с кислотными оксидами и кислотами, образуя соответствующие соли, например:

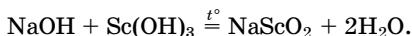


ГИДРОКСИД СКАНДИЯ

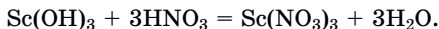
Гидроксид скандия образуется при взаимодействии солей скандия со щелочами, например:



Гидроксид скандия амфотерен. При сплавлении с основными оксидами и щелочами он образует соли — скандиаты, например:



Гидроксид скандия взаимодействует также с кислотами, образуя соответствующие соли, например:



СОЛИ СКАНДИЯ

Хлорид ScCl_3 , нитрат $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и ацетат скандия $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ хорошо растворимы в воде, а фторид ScF_3 , карбонат $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ и фосфат ScPO_4 мало растворимы.

Ион Sc^{3+} склонен к образованию комплексных соединений с координационным числом от 3 до 6. Лигандами являются фторид- (F^-), карбонат- (CO_3^{2-}), сульфат- (SO_4^{2-}) и оксалат-ионы ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Примеры комплексных

солей: дисульфатоскандиат калия $K[Sc(SO_4)_2]$, тетрафтороскандиат калия $K[ScF_4]$, гексафтороскандиат натрия $Na_3[ScF_6]$.

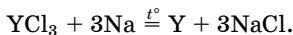
Применение.

Чистый скандий применяют для получения сплавов, противостоящих действию высоких температур. Биологическая роль скандия в литературе не описана.

10.3. ИТТРИЙ

В природе этот металл содержится в различных минералах в незначительных количествах, поэтому предварительно осуществляют их переработку, заключающуюся в отделении огромных количеств пустой породы. Эта технология очень трудоемкая и дорогая. После концентрирования (обогащения) сам металл получают электролизом расплавов солей.

Кроме электролиза его можно получить восстановлением из солей более активными металлами, например щелочными или щелочноземельными, при высокой температуре:



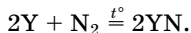
Физические свойства.

В свободном состоянии иттрий — серебристо-белый мягкий металл с высокими температурами кипения и плавления. Он несколько похож на щелочноземельные металлы.

Химические свойства.

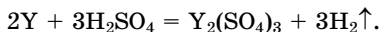
Иттрий, как и другие члены подгруппы, является сильным восстановителем. Однако в обычных условиях его поверхность покрыта защитной оксидной пленкой, поэтому для активного протекания реакций с его участием пленку удаляют.

При нагревании на воздухе он горит, образуя оксид Y_2O_3 . При повышенной температуре он взаимодействует с другими неметаллами, образуя гидриды, нитриды, сульфиды, галогениды, например:



С малоактивными неметаллами иттрий, как и скандий, образует тугоплавкие соединения, например YB_2 , YSi_2 и др.

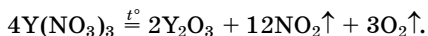
После удаления защитной пленки иттрий растворяется в воде, а также в разбавленных соляной и серной кислотах, например:



Разбавленную азотную кислоту он восстанавливает до нитрата аммония (реакция аналогична скандию — см. п. 10.2).

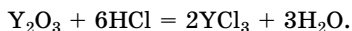
ОКСИД ИТТРИЯ

Оксид иттрия обычно получают термическим разложением нитрата:



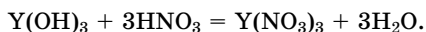
Это белое тугоплавкое кристаллическое вещество.

С водой он взаимодействует более активно, чем оксид скандия, давая гидроксид $Y(OH)_3$. Оксид иттрия, как и оксид скандия, взаимодействует с кислотными оксидами и кислотами, образуя соответствующие соли, например:



ГИДРОКСИД ИТТРИЯ

Гидроксид иттрия образуется при взаимодействии оксида с водой либо при взаимодействии солей иттрия со щелочами. Он реагирует с кислотными оксидами и кислотами, например:



СОЛИ ИТТРИЯ

Хлорид YCl_3 , нитрат $Y(NO_3)_3$ и ацетат иттрия $Y(CH_3COO)_3$ хорошо растворимы в воде, тогда как фторид YF_3 , карбонат $Y_2(CO_3)_3$ и фосфат YPO_4 мало растворимы.

Ионы Y^{3+} способны образовывать комплексные соединения с координационными числами от 3 до 6. Лигандами являются фторид- (F^-), карбонат- (CO_3^{2-}), сульфат- (SO_4^{2-}) и оксалат-ионы ($C_2O_4^{2-}$). Примеры комплексных солей: пентанитратоиттриат натрия $Na_2[Y(NO_3)_5]$, триоксала-тоиттриат калия $K_3[Y(C_2O_4)_3]$.

Применение.

Иттрий применяют в качестве добавки для приготовления специальных сплавов. Биологическая роль иттрия не описана.

10.4. ЛАНТАН

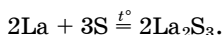
В природе лантан содержится в незначительных количествах, поэтому руды, его содержащие, требуют обогащения. После этого сам металл получают электролизом расплавов полученных солей. Как и остальные члены подгруппы, кроме актиния, он также может быть получен восстановлением из солей более активными металлами.

Физические свойства.

В свободном состоянии лантан — серебристо-белый, мягкий металл с высокой температурой кипения и плавления. Он несколько напоминает по свойствам щелочноземельные металлы.

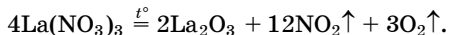
Химические свойства.

И металлические и восстановительные свойства у лантана выражены сильнее, чем у предыдущих членов подгруппы. Он также покрыт оксидной пленкой на воздухе, горит в кислороде с образованием оксида, а при высоких температурах взаимодействует с неметаллами, например:



С малоактивными неметаллами лантан, как и его аналоги, образует тугоплавкие соединения типа LaB_6 , LaC_2 и др.

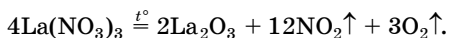
Лантан медленно разлагает воду уже при комнатной температуре по реакции



Он, как и его аналоги, растворяется в кислотах-неокислителях и реагирует с кислотами-окислителями.

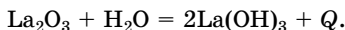
ОКСИД ЛАНТАНА

Оксид лантана получается при разложении его нитрата:

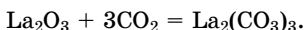


Это тугоплавкое белое очень устойчивое кристаллическое вещество.

Его взаимодействие с водой (гашение) сопровождается выделением значительного количества теплоты:

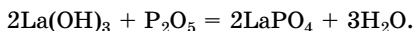


Оксид лантана, как и его аналоги, взаимодействует с кислотными оксидами и кислотами, образуя соответствующие соли, например:



ГИДРОКСИД ЛАНТАНА

Гидроксид образуется при взаимодействии оксида лантана с водой либо при взаимодействии его солей со щелочами. Это хорошо растворимое в воде сильное основание, обладающее типичными свойствами основных гидроксидов, что видно из следующей реакции:



СОЛИ ЛАНТАНА

Хлорид LaCl_3 , нитрат $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, ацетат $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ хорошо растворимы в воде, а фторид LaF_3 , карбонат $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ и фосфат LaPO_4 мало растворимы.

Катионы La^{3+} склонны к образованию комплексных солей, пример — дикарбонатолантаниат калия $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2]$.

Применение.

Лантан и его оксид применяют для поглощения остатков газов (кислорода, углекислого газа, азота) в высоковакуумных приборах. Кроме того, La_2O_3 используется при изготовлении глазурей и оптических стекол для объективов фотоаппаратов. Биологическая роль элемента не описана.

10.5.

ЛАНТАНОИДЫ

Электронная конфигурация атомов лантаноидов может быть выражена общей формулой $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$. По характеру заполнения $4f$ -орбиталей семейство разделяют на подсемейства. Первые семь элементов

(Ce–Gd), у которых на $4f$ -орбитали по одному электрону, объединяются в подсемейство церия, семь остальных элементов (Tb–Lu), у которых происходит заполнение $4f$ -орбитали вторым электроном, составляют подсемейство тербия. При незначительном возбуждении один из $4f$ -электронов переходит в $5d$ -состояние и может участвовать в образовании связей. Остальные $4f$ -электроны экранированы от внешнего воздействия $5s^25p^6$ -электронами и на химические свойства большинства лантаноидов существенного влияния не оказывают. Таким образом, свойства лантаноидов в основном определяются $5d^{16}s^2$ -электронами, поэтому лантаноиды проявляют большое сходство с d -элементами III группы — скандием и его аналогами.

Так как отличие в структуре атомов лантаноидов проявляется лишь в третьем снаружи слое, мало влияющем на свойства, эти элементы очень схожи друг с другом по физическим и химическим свойствам. При исключительной близости свойств лантаноиды все же отличаются друг от друга. При этом некоторые свойства в этом ряду изменяются монотонно, другие — периодически. Монотонное изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием — постепенным уменьшением в ряду Ce–Lu атомных и ионных радиусов. Периодический характер заполнения $4f$ -орбиталей сначала одним, а затем двумя электронами предопределяет внутреннюю периодичность в изменении свойств лантаноидов и их соединений. Поскольку у лантаноидов валентными электронами в основном являются $5d^{16}s^2$ -электроны, их устойчивая степень окисления равна +3.

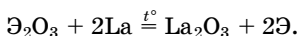
Лантаноиды по химической активности уступают только щелочным и щелочноземельным металлам. Их относительная электроотрицательность изменяется от 1,2 до 1,33. Стандартные электродные потенциалы $E_{M^{3+}/M}^0$ лежат в пределах от –2,03 В (Sc) до –2,25 В (Lu).

Получение.

Все лантаноиды, кроме искусственно полученного прометия, были выделены из минералов. Основной проблемой при получении лантаноидов является разделение смеси их соединений, что представляет большие трудности вследствие близости их свойств. В настоящее время этот процесс осуществляется методом ионного обмена.

Получение элементов в металлическом состоянии из природного сырья происходит в несколько стадий: растворение рудных концентратов в H_2SO_4 , HNO_3 или в растворах щелочей; разделение и очистка соединений; выделение фторидов, хлоридов и оксидов; металлотермическое восстановление (с помощью Ca или Mg) или электролиз расплавов хлоридов.

Некоторые лантаноиды (Sm, Eu, Yb) получают в результате реакции



Физические свойства.

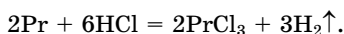
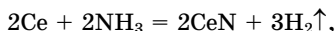
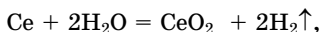
Все лантаноиды — тугоплавкие металлы (температура плавления от 804 до 1660°C). Они пластичны, т. е. легко поддаются механической обработке, хорошо проводят электрический ток.

Химические свойства.

Лантаноиды — типичные металлы, причем наиболее отчетливо металлические свойства выражены у элементов подсемейства церия (Ce–Gd).

Лантаноиды очень реакционноспособны. Они легко окисляются на воздухе, при высокой температуре горят, превращаясь в оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ (Ce — в CeO_2). При нагревании они взаимодействуют также с водородом, углеродом, серой, фосфором, галогенами и другими неметаллами.

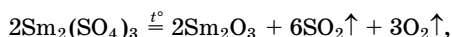
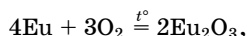
Все лантаноиды реагируют с водой (с выделением водорода), с аммиаком (образуя нитриды) и с кислотами (кроме HF и H_3PO_4 — из-за образования пленки нерастворимых солей), например:



ОКСИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Все лантаноиды образуют основные оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$. Это твердые кристаллические тугоплавкие вещества. Для Ce, Pr, Tb известны также оксиды типа ЭO_2 , а для Eu, Sm, Yb — типа ЭO , но они малоустойчивы.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ (кроме оксидов Ce, Pr, Tb) получают прокаливанием на воздухе гидроксидов или солей кислородсодержащих кислот, а также окислением металлов, например:

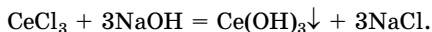


Эти оксиды активно взаимодействуют с кислотами с образованием солей, т. е. являются основными. Интенсивность их взаимодействия уменьшается от Ce_2O_3 к Lu_2O_3 .

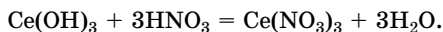
ГИДРОКСИДЫ ЛАНТАНОИДОВ

Для всех лантаноидов характерны гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$, для церия также $\text{Ce}(\text{OH})_4$, а для Eu и Yb — типа $\text{Э}(\text{OH})_2$.

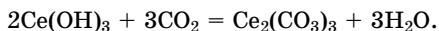
Гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$ получают в виде аморфных осадков в результате реакций ионного обмена соответствующих солей с щелочами, например:



Они практически не растворяются в щелочах, но легко реагируют с кислотами, например:



В воде они мало растворимы. Эти соединения способны поглощать CO_2 из воздуха, например:



В ряду Ce—Lu основной характер гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ ослабляется, уменьшается их термодинамическая устойчивость и растворимость.

Гидроксид $\text{Ce}(\text{OH})_4$ — значительно более слабое основание, чем $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Гидроксиды $\text{Eu}(\text{OH})_2$ и $\text{Yb}(\text{OH})_2$ — сильные основания, хорошо растворимые в воде.

СОЛИ ЛАНТАНОИДОВ

Из солей кислородсодержащих кислот хорошо растворимы в воде только нитраты и сульфаты лантаноидов. Все соли легко образуют кристаллогидраты.

Комплексообразующая способность лантаноидов в степени окисления +3 невелика из-за незначительного участия в гибридизации вакантных $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -орбиталей, а также глубокого расположения $4f$ -орбиталей. Координационное число лантаноидов в комплексах изменяется от 6 до 12, например: $[\text{NdBr}_6]^{3-}$, $[\text{Gd}(\text{BrO}_3)_9]^{6-}$, $[\text{PrI}_9]^-$, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_9]^{3-}$.

Применение.

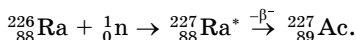
Основная область применения лантаноидов — металлургия, где они используются как добавки к различным сплавам. Оксиды этих элементов применяются в качестве катализаторов, входят в состав многих лазерных и ферромагнитных материалов, широко используются в оптической промышленности, в производстве специальных сортов стекла. В последние годы они нашли применение в качестве важных компонентов керамических сверхпроводящих материалов. Используются они и в атомной энергетике. Биологическая роль их неизвестна.

10.6. АКТИНИЙ

Актиний является членом радиоактивных рядов тория, урана и нептуния. Известны 13 изотопов актиния с массовыми числами от 213 до 231. Наиболее устойчив ^{227}Ac с периодом полураспада 21,7 года. Содержание актиния в земной коре оценивается в $6 \cdot 10^{-10}\%$ масс.

Получение.

В настоящее время актиний получают нейтронным облучением радия:



Металлический актиний получают также литий- или калийтермическим восстановлением галогенидов актиния.

Физические свойства.

В компактном состоянии актиний — серебристо-белый металл с температурой плавления 1050°C .

Химические свойства.

Актиний — очень активный металл ($E^0_{\text{Ac}^{3+}/\text{Ac}} = -2,6 \text{ В}$). Он легко окисляется на воздухе и энергично взаимодействует не только с кислотами, но и с водой. Во всех своих соединениях актиний проявляет степень окисления +3, являясь аналогом лантана.

СОЕДИНЕНИЯ АКТИНИЯ

Оксид актиния Ac_2O_3 можно получить непосредственно из простых веществ. Кроме того, он образуется при прокаливании гидроксида актиния

As(OH)₃ и разложении оксалата актиния As₂(C₂O₄)₃ или карбоната актиния As₂(CO₃)₃. И оксид, и гидроксид актиния обладают ярко выраженными основными свойствами. Гидроксид актиния As(OH)₃ принадлежит к числу сильнейших оснований.

К растворимым в воде солям актиния относятся нитрат As(NO₃)₃, сульфат As(SO₄)₃, хлорид AsCl₃ и бромид AsBr₃. Не растворимы карбонат As₂(CO₃)₃, фосфат AsPO₄, оксалат As₂(C₂O₄)₃ и фторид актиния AsF₃.

Применение.

Использование актиния ограничено из-за радиоактивности его природных изотопов, поэтому основная область его применения — атомная энергетика. Биологические свойства актиния не описаны.

10.7. АКТИНОИДЫ

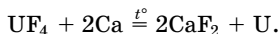
Это семейство из 14 радиоактивных элементов III группы седьмого периода, следующих за актинием. Обособление актиноидов, так же как и лантаноидов, объясняется сходством электронных конфигураций внешних валентных энергетических уровней, которое проявляется в близости химических свойств. При переходе от актиния к резерфордию новые электроны заполняют, как и у лантаноидов, вакантные места не на внешних оболочках — шестой и седьмой, а на более близкой к атомному ядру оболочке 5f. Поэтому строение двух внешних оболочек актиноидов оказывается одинаковым.

Вследствие энергетической близости 5f-, 6d-, 7s- и 7p-подуровней, а также способности 5f-электронов к образованию химических связей, актиноиды проявляют переменные степени окисления. Многие имеют степени окисления +6 и +7, а также устойчивую степень окисления +3.

По аналогии с лантаноидами первые семь элементов семейства актиноидов можно объединить в подсемейство тория (Th–Cm), а остальные семь элементов — в подсемейство берклия (Bk–Lr).

Получение.

Из актиноидов только уран, торий и протактиний выделяют из природного минерального сырья электролизом расплавов или металлотермическим восстановлением, например:



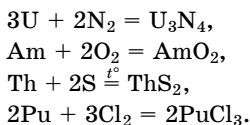
Остальные актиноиды образуются искусственно в процессе ядерных реакций.

Физические свойства.

Актиниоды — серебристо-белые металлы, темнеющие на воздухе вследствие образования оксидной и нитридной пленок. В мелко раздробленном состоянии они самовозгораются.

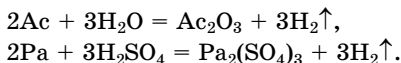
Химические свойства.

Актиниоды представляют собой типичные металлы с относительно высокой химической активностью. При обычной температуре на воздухе они быстро окисляются кислородом и азотом, а при нагревании взаимодействуют с большинством других неметаллов, например:



Непосредственное взаимодействие актиноидов с В, С, Si, N₂, Р, As, Sb, Se и др. приводит к образованию твердых металлоподобных соединений, часто нестехиометрических по составу.

Актиноиды довольно легко взаимодействуют с водой и кислотами (со щелочами при обычных условиях не взаимодействуют), например:



Действие кислот-окислителей (HNO₃ и концентрированной H₂SO₄) приводит к образованию соединений с устойчивыми степенями окисления, например для урана это +6:



ОКСИДЫ АКТИНОИДОВ

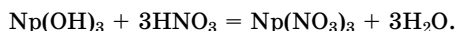
Актиноиды образуют оксиды различного состава от ЭО до ЭО₃. Оксиды получают как непосредственно из простых веществ, так и термическим разложением гидроксидов, карбонатов, а также восстановлением водородом высших оксидов.

Для Th, Pa, U, Np, Am наиболее характерны оксиды типа ЭО₂. Это твердые тугоплавкие соединения, практически не взаимодействующие с водой, разбавленными кислотами и щелочами (даже при сплавлении).

При сильном нагревании уран образует оксиды типа U₃O₈ и UO₃ (соединения, как правило, нестехиометрического состава). Все оксиды урана легко растворяются в азотной кислоте.

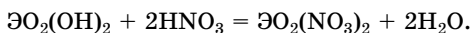
ГИДРОКСИДЫ АКТИНОИДОВ

Гидроксиды актиноидов типа Э(ОН)₃ мало растворимы в воде и проявляют отчетливо выраженные основные свойства, например легко взаимодействуют с кислотами:

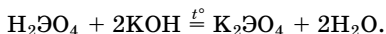


Гидроксиды типа Э(ОН)₄ для актиноидов неизвестны, вместо них по обменным реакциям из растворов осаждаются нестехиометрические многоядерные гидроксоаквакомплексы типа [Э(H₂O)₆(ОН)₂]²⁺.

Гидроксиды актиноидов в степенях окисления +5 и +6 проявляют слабоосновные свойства. В водных растворах устойчивы их сложные катионы типа ЭО₂⁺, ЭО₂²⁺, имеющие собственные названия: UO₂²⁺ — уранил и др. Общие формулы гидроксидов этого типа — ЭО₂(ОН) и ЭО₂(ОН)₂, хотя иногда их изображают в виде кислот: НЭО₃ и Н₂ЭО₄. Однако кислотные свойства у них практически отсутствуют и при взаимодействии с кислотами эти гидроксиды образуют соли соответствующих сложных катионов, например:



Кислотные признаки H_2EO_4 проявляют лишь при сплавлении с щелочами:



Образующиеся при этом соли нестойки и легко разрушаются водой.

СОЛИ АКТИНОИДОВ

Соли актиноидов с кислородсодержащими сильными кислотами в большинстве растворимы в воде, а из растворов выделяются в виде кристаллогидратов. Для тория и плутония характерна в таких солях степень окисления +4, для нептуния — +3 и +4, для урана спектр степеней окисления еще шире — от +3 до +6. Известны также соли нептунил-катионов: NpO_2^+ , NpO_2^{2+} , уранил-катиона UO_2^{2+} и др. Вместе с тем встречаются и комплексные соединения, в частности, галогенидов актиноидов, например $\text{K}_2[\text{PaF}_7]$, $\text{Na}_2[\text{UCl}_5]$ и др.

Применение.

Применение актиноидов и их соединений связано в основном с атомной энергетикой. Некоторые используются как легирующие добавки при создании жаропрочных сплавов. Отдельные радионуклиды актиноидов находят применение в медицине, дефектоскопии. Все соединения актиноидов радиоактивны (α -излучатели). Биологическая роль актиноидов не описана.

11. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVA

11.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам IVA-подгруппы относятся углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb). Электронная конфигурация валентного уровня атомов в невозбужденном состоянии ns^2np^2 , в возбужденном — ns^1np^3 . Валентности, соответствующие числу неспаренных элементов в этих состояниях, равны двум и четырем. При этом для углерода и кремния наиболее

Т а б л и ц а 11.1

Основные характеристики элементов IVA-подгруппы

Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
Валентные электроны	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Степени окисления в соединениях	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4
Относительная атомная масса	12,011	28,086	72,610	118,710	207,200
Радиус атома, нм	0,092	0,132	0,123	0,141	0,175
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,4	786,5	762,2	708,6	715,6
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	123	178	168	116	35
Относительная электроотрицательность	2,55	1,9	2,01	1,96	2,33
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0_{\text{э}^{2+}/\text{э}}$, В	0,4	-0,96	-0,3	-0,136	-0,126
Плотность, г/см ³	2,25	2,33	5,35	5,75 (α) 7,28 (β)	11,35
Температура плавления, °C	3547 (графит)	1410	938	13,2 (α) 231,93 (β)	327
Температура кипения, °C	4827	2355	2830	2270 (β)	1740

характерно четырехвалентное состояние, а для остальных элементов с ростом порядкового номера возрастает стабильность соединений, в которых они двухвалентны.

Сверху вниз в подгруппе неметаллические свойства ослабевают, металлические усиливаются. Первые два элемента — углерод и кремний — типичные неметаллы, германий, олово и свинец — металлы, проявляющие амфотерные свойства. В соединениях все элементы имеют степени окисления +2 и +4, а неметаллы дополнительно –4.

От углерода к свинцу ослабевают окислительные и усиливаются восстановительные свойства атомов, что видно из значений энергии ионизации и сродства к электрону (см. табл. 11.1).

11.2. УГЛЕРОД

Углерод — единственный из элементов IVA-подгруппы, который встречается в природе в свободном состоянии — в виде алмаза и графита. Он является основной составной частью всех полезных ископаемых: каменного угля, нефти, природного газа. Кроме этого, в земной коре он содержится в виде карбонатов. Основными минералами углерода являются мел, мрамор, известняк CaCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Природная вода содержит гидрокарбонаты кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. В виде углекислого газа CO_2 (0,03% об.) углерод входит в состав воздуха.

Углерод — главный элемент биосферы: он составляет основу всех органических веществ. Так, в тканях животных содержится около 63% углерода, а в растениях — до 45%.

Известно 3 изотопа углерода; два из них стабильные и встречаются в природе — $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$, третий — $^{14}_6\text{C}$ — радиоактивный.

Углерод образует несколько аллотропных модификаций.

Алмаз — прозрачное бесцветное кристаллическое вещество, характеризующееся самой высокой твердостью и способностью преломлять свет. Эти свойства являются следствием его структуры: для алмаза характерна sp^3 -гибридизация атомов углерода. Каждый атом углерода связан с соседними атомами четырьмя σ -связями, направленными к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$.

Графит — черное или темно-серое, жирное на ощупь, имеющее слабый металлический блеск кристаллическое вещество, обладающее тепло- и электропроводимостью. Графит имеет слоистое строение. Плоские слои образованы правильными шестиуголь-

никами из атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации. Каждый атом углерода образует три σ -связи, располагающиеся в одной плоскости (слое) под углом 120° . Энергия C—C-связей велика и составляет 480 кДж/моль. Негибридизованные p -орбитали каждого атома образуют делокализованные по всему слою π -связи (единая система π -сопряжения по типу бензола). Образование такой системы способствует еще большей стабилизации связей в слоях, а также обеспечивает связывание слоев между собой. Однако энергия таких межслойных связей невелика и составляет 17 кДж/моль.

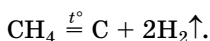
Карбин — черный мелко-кристаллический порошок, полупроводник. Вещество имеет цепное строение молекулы. Цепи состоят из атомов углерода, электронные орбитали которых находятся в состоянии sp -гибридизации и участвуют в образовании устойчивых σ -связей. Две негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода образуют две π -связи. При этом в α -карбине в цепях чередуются одинарные и тройные связи: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, а в β -карбине атомы углерода связаны двойными связями: $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$. Карбин химически инертен. Его получают искусственным путем. В природе он встречается в виде минерала чаолита.

Фуллерены — кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском, обладающие полупроводниковыми свойствами. Кристаллы фуллеренов состоят из молекул шарообразной формы с четным числом углеродных атомов C_{60} , C_{62} , C_{70} и т. д., объединенных в правильные 5- и 6-угольники. Электронные орбитали атомов углерода в фуллеренах находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Внутри молекулы фуллеренов полые. Они термически устойчивы до 1000°C . Химические свойства этих веществ мало изучены. Первоначально фуллерены были получены искусственным путем из графита, а в начале XXI в. они обнаружены в природе в составе минерала шунгита.

Получение.

В основном в промышленности используют природный углерод в виде графита и аморфного углерода, разновидностями которого являются кокс (продукт пиролиза каменного угля), бурые и каменные угли, сажа. Аморфный углерод состоит из мельчайших кристаллов, имеющих структуру графита.

Сажу получают при термическом дегидрировании природного газа при температуре $950\text{--}1050^\circ\text{C}$:



При нагревании выше 1200°C в вакууме алмаз переходит в графит, а при температуре около 2700°C и высоком давлении 10–12 ГПа графит превращается в алмаз.

Алмаз обладает прозрачностью и чрезвычайно высокой твердостью. Он не растворяется в воде и органических растворителях, не проводит электрический ток.

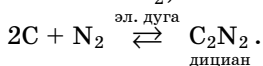
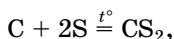
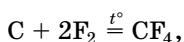
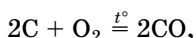
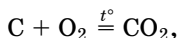
Графит — черное вещество, сравнительно легко разрушающееся послойно. Он способен, в отличие от алмаза, проводить электрический ток.

Химические свойства.

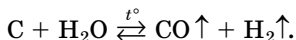
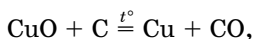
В соединениях углерод проявляет следующие степени окисления: -4 , 0 , $+2$, $+4$ (наиболее устойчивая).

Алмаз и карбин очень малоактивны. В отличие от них графит при повышенных температурах является химически активным.

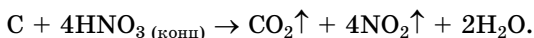
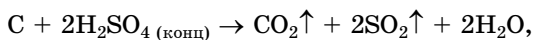
Реагируя со многими простыми и сложными веществами при нагревании, углерод проявляет свойства сильного восстановителя, например, при взаимодействии с галогенами, кислородом, серой, азотом в интервале температур от 600 до 1000°C . В частности, при 600 – 700°C углерод сгорает в избытке кислорода с образованием углекислого газа CO_2 , а при недостатке кислорода выше 1000°C образуется угарный газ CO :



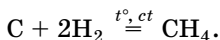
При взаимодействии с большинством сложных веществ углерод также выступает как восстановитель. Например, при температуре от 600 до 1000°C аморфный углерод реагирует с оксидами металлов и водяным паром:



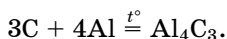
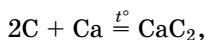
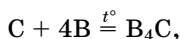
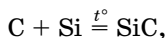
Углерод взаимодействует с горячими растворами концентрированных серной и азотной кислот, являющихся сильными окислителями:



При температуре около 600°C в присутствии катализатора Pt и под давлением 6–8 МПа углерод реагирует с водородом, образуя метан CH_4 :



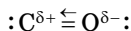
При взаимодействии с более сильными восстановителями (водородом, кремнием, бором, металлами) углерод проявляет окислительные свойства, образуя соответствующие карбиды. Эти реакции идут при очень высоких температурах (до 1300°C):



ОКСИД УГЛЕРОДА (II)

Оксид углерода (II) — CO часто называют монооксидом углерода, или угарным газом. Атомы углерода и кислорода в молекуле CO связаны друг с другом тройной связью, одна из которых — σ -связь, а две — π -связи. При этом одна из π -связей образована по донорно-акцепторному механизму. Энергия связи между атомами очень велика и составляет 1075 кДж/моль. Это придает высокую прочность молекуле CO и определяет химическую инертность этого соединения при обычных условиях. Еще одной особенностью строения молекулы оксида углерода (II) является наличие неподеленной электронной пары и у атома углерода, и у атома кислорода, что определяет высокие электронодонорные свойства молекулы CO. Этим объясняется участие этих молекул в качестве лигандов в образовании комплексных соединений.

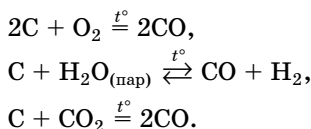
Учитывая описанные выше особенности, строение молекулы CO можно изобразить следующим образом:



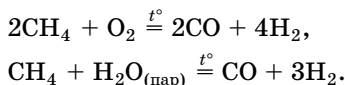
Молекула CO имеет низкий дипольный момент и является слабо полярной.

В небольших количествах оксид углерода (II) присутствует в атмосфере (от 0,01 до 0,9 мг/м³). Он выделяется при вулканических извержениях, из болот, образуется как продукт неполного окисления растительных остатков при лесных пожарах, а также как продукт разложения морских водорослей под действием света. Его также выделяют растения, животные и микроорганизмы. Значительное количество CO поступает в атмосферу в результате технической деятельности человека.

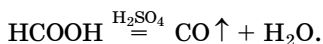
В промышленности CO получают при неполном окислении углерода, при его взаимодействии с водяным паром или углекислым газом при температурах выше 1000°C в соответствии со следующими реакциями:



Другим промышленным источником CO являются углеводороды, например:

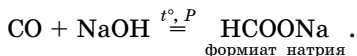


В лаборатории CO получают дегидратацией муравьиной кислоты в присутствии водоотнимающих средств, например концентрированной серной кислоты:

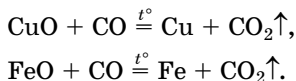


Оксид углерода (II) — газ без цвета, запаха и вкуса, плохо растворимый в воде.

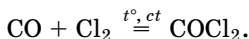
CO — несолеобразующий оксид, несмотря на то что его получают из муравьиной кислоты и он реагирует со щелочами, образуя соли этой кислоты — формиаты:



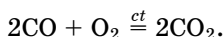
При повышенной температуре CO — сильный восстановитель. При температурах 500–800°C он восстанавливает некоторые металлы из оксидов, что используется для их получения, например:



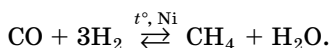
При небольшом нагревании (до 150°C) в присутствии в качестве катализатора платины оксид углерода (II) окисляется хлором с образованием ядовитого газа фосгена:



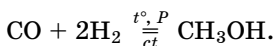
В присутствии катализаторов при комнатной температуре CO окисляется до высшего оксида CO₂:



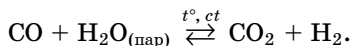
Оксид углерода (II) реагирует с водородом. Подбирая условия (температуру, давление, катализаторы), в этих реакциях можно получать разнообразные продукты: предельные углеводороды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, например:



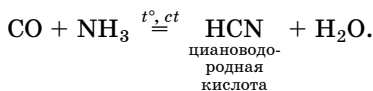
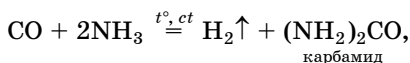
Большое практическое значение имеет способ получения метилового спирта при 250–300°C и давлении 5–10 МПа в присутствии катализаторов по реакции:



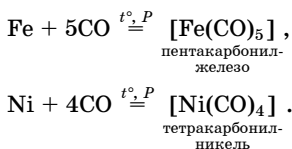
При температуре 230–280°C в присутствии Fe₂O₃ оксид углерода (II) реагирует с водяным паром:



При повышенных температурах оксид углерода (II) взаимодействует с аммиаком. При этом продукты этой реакции в зависимости от условий могут быть различны. Так, при температуре около 350°C в присутствии платины образуется карбамид (мочевина) (NH₂)₂CO, а при более высокой температуре (500–800°C) с катализаторами Al₂O₃ и ThO₂ получается циановодородная кислота:



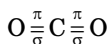
Так как молекула CO является донором электронной пары, она может в качестве лиганда участвовать в образовании комплексных соединений, особенно с *d*-элементами. Эти комплексы называются карбонилами. В них металл находится в нулевой степени окисления, а заряд координационной сферы равен нулю. Например, карбонилы железа и никеля получают при повышенных температуре (100–200°C) и давлении в соответствии с реакциями



Пентакарбонилжелезо и тетракарбонилникель — бесцветные легко кипящие ядовитые жидкости.

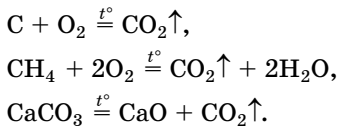
ОКСИД УГЛЕРОДА (IV)

Оксид углерода (IV) CO₂ (диоксид углерода, углекислый газ, угольный ангидрид) имеет молекулу линейного строения. Это объясняется *sp*-гибридизацией валентных электронных облаков углерода. При этом две *sp*-гибридные орбитали образуют с *p*-орбиталями атомов кислорода две σ-связи, расположенные на одной прямой. Две негибридизованные *p*-орбитали атома углерода образуют с *p*-орбиталями атомов кислорода две π-связи, расположенные в двух взаимноперпендикулярных плоскостях. Линейное строение молекулы CO₂ определяет ее неполярность:



Оксид углерода (IV) содержится в атмосфере и гидросфере. В воздухе содержится примерно 0,03% об. CO₂. Он является продуктом окисления органических веществ, а также выделяется организмами при дыхании.

В промышленности CO₂ получают при сжигании угля, графита и углеводородов в избытке кислорода при температуре от 300 до 700°C, а также при обжиге известняка при температуре более 900°C:



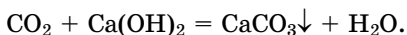
В лаборатории CO₂ получают из карбонатов и гидрокарбонатов, действуя на них разбавленными сильными кислотами, например:



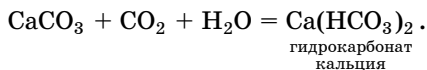
CO_2 — это бесцветный газ, без запаха, со слабым кисловатым вкусом. Он сжижается при 20°C и давлении 5,7 МПа. Испарение жидкого CO_2 приводит к охлаждению и образованию твердого углекислого газа, называемого сухим льдом и имеющего молекулярную кристаллическую решетку.

Углекислый газ плохо растворим в воде: при 20°C в 1 л воды растворяется около 900 мл, что объясняется неполярностью его молекулы.

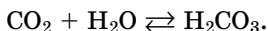
Оксид углерода (IV) — типичный кислотный оксид. Он реагирует с основными оксидами и сильными основаниями, например:



Пропускание CO_2 через раствор известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вызывает ее помутнение вследствие образования малорастворимого CaCO_3 , что является качественной реакцией на углекислый газ. Однако последующее пропускание CO_2 приводит к растворению осадка вследствие образования растворимого в воде гидрокарбоната:

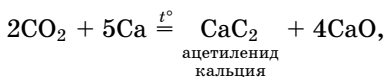
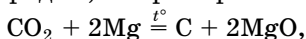


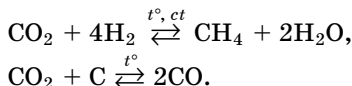
При взаимодействии CO_2 с водой образуется очень слабая неустойчивая двухосновная угольная кислота:



Равновесие в этой реакции сильно смещено влево. Из общего числа растворенных молекул CO_2 только около 0,6% реагируют с водой.

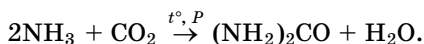
Оксид углерода (IV) содержит атом углерода в высшей степени окисления +4, поэтому проявляет окислительные свойства, хотя и слабо выраженные. При повышенных температурах от 200 до 1000°C CO_2 восстанавливается активными металлами, углеродом и водородом, например:



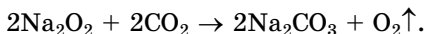


В последней реакции при температуре выше 1000°C равновесие смещается вправо, а при температуре ниже 400°C — влево.

При температуре около 300°C и высоком давлении 5–10 МПа CO_2 взаимодействует с аммиаком с образованием мочевины (карбамида) — ценного удобрения:



К числу специфических свойств CO_2 можно отнести его реакцию с пероксидом натрия, протекающую при обычных условиях и сопровождающуюся образованием кислорода:



ДРУГИЕ БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

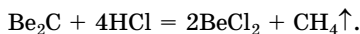
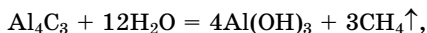
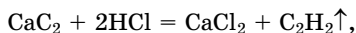
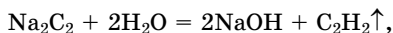
Известны соединения углерода с металлами, которые образуются, как правило, при очень высоких температурах (более 1000°C).

Карбиды — соединения углерода с металлами. Карбиды делятся на ацетилениды (растворимы в воде) и метаниды (не растворимы в воде). Первые из них являются производными ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, их образуют самые активные щелочные и щелочноземельные металлы. Например, строение ацетиленида натрия можно представить следующим образом:



В этих соединениях, как и в ацетилене, атомы углерода связаны между собой кратной тройной связью.

В метанидах атомы углерода связаны с атомами металлов устойчивыми одинарными связями. Метаниды содержат углерод в степени окисления –4. Их образуют, например, алюминий (Al_4C_3) и бериллий (Be_2C). Оба типа карбидов способны разлагаться водой и кислотами с образованием ацетилена и метана соответственно, например:



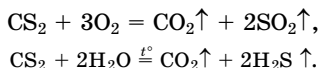
Карбиды железа и других металлов в воде и кислотах не растворяются и не реагируют с ними в обычных условиях.

Карбиды образуют и некоторые неметаллы. Так, кремний и бор дают с углеродом алмазоподобные карбиды SiC (карборунд) и B_4C , имеющие атомные кристаллические решетки. Эти вещества характеризуются высокой твердостью и высокими температурами плавления, химической инертностью. Они не разлагаются водой, большинством кислот и щелочей.

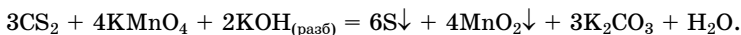
С фосфором углерод образует карбид состава P_2C_6 — светло-желтое аморфное вещество, не разлагающееся водой, кислотами и щелочами, но при слабом нагревании легко загорается на воздухе.

Дисульфид углерода CS_2 (сероуглерод) — это бесцветная летучая жидкость, плохо растворимая в воде. Он неограниченно смешивается с полярными органическими растворителями. Молекула CS_2 линейная: $\text{S}=\text{C}=\text{S}$.

Это реакционноспособное вещество. Оно легко воспламеняется на воздухе и гидролизуетсся водяным паром:

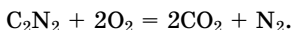


В окислительно-восстановительных реакциях CS_2 является восстановителем, например:

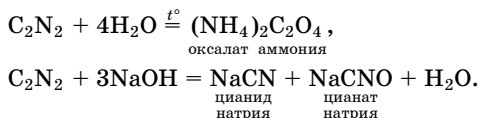


Дициан, или просто циан, C_2N_2 — это бесцветный ядовитый газ с резким запахом, плохо растворимый в холодной воде. Его молекула имеет линейное строение: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$.

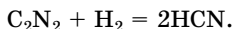
Дициан горит на воздухе:



Он разлагается горячей водой и кислотами, реагирует со щелочами, например:

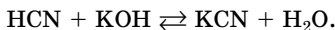


Дициан легко реагирует с водородом, образуя циановодород:



Циановодород HCN — бесцветная летучая низкокипящая (26°C) жидкость. Он неограниченно смешивается с водой, образуя в водных растворах слабую циановодородную (синильную) кислоту ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-10}$).

В реакциях со щелочами HCN образует хорошо растворимые в воде соли цианиды, например:



Цианиды гидролизуются по аниону, давая щелочную среду.

Циановодород легко сгорает на воздухе:



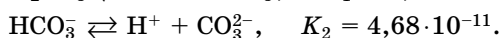
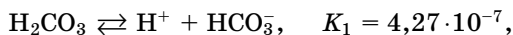
УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

Угольная кислота — слабая, двухосновная, в свободном виде не выделена. Она существует в разбавленном растворе при комнатной температуре в виде гидрата $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который частично превращается в молекулы H_2CO_3 .

Эта кислота образуется при пропускании углекислого газа через воду при комнатной температуре:

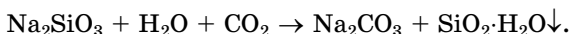


Она диссоциирует в две ступени, каждая из которых характеризуется низкими значениями констант диссоциации:



Угольная кислота, как все кислоты, реагирует со щелочами и оксидами активных металлов.

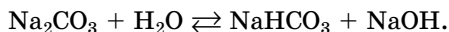
Эта кислота сильнее кремниевой, поэтому при взаимодействии с растворимыми силикатами вытесняет ее в виде гидрогеля:



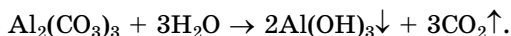
СОЛИ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Угольная кислота, как двухосновная, образует два вида солей: карбонаты (анион CO_3^{2-}) и гидрокарбонаты (анион HCO_3^-). Из карбонатов хорошо растворимы в воде только карбонаты щелочных металлов и аммония. Карбонаты остальных металлов мало растворимы. Однако гидрокарбонаты в большинстве хорошо растворимы в воде.

Водные растворы растворимых в воде карбонатов и гидрокарбонатов имеют щелочную реакцию среды вследствие гидролиза по аниону:



Карбонаты очень слабых амфотерных оснований гидролизуются необратимо:



Гидролиз гидрокарбонатов происходит слабее, чем карбонатов.

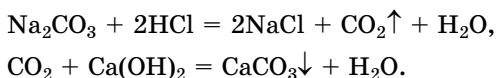
Большинство карбонатов (кроме солей натрия, калия, рубидия и цезия) разлагаются при нагревании выше 500°C , например:



Гидрокарбонаты термически неустойчивы и разлагаются уже при температуре около 100°C , например:



Карбонаты и гидрокарбонаты разлагаются более сильными, чем угольная, кислотами с образованием углекислого газа. Он вызывает помутнение известковой воды (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде) вследствие образования плохо растворимого в воде карбоната кальция, например:



Последняя реакция используется для определения наличия углекислого газа в воздухе. При последующем пропускании углекислого газа осадок карбоната кальция переходит в раствор в результате образования растворимого гидрокарбоната кальция:



Применение.

Углерод, как и природные углеводороды, является топливом. Он используется также для восстановления металлов, как сорбент в медицине (активированный уголь) и пр.

Его производные также находят применение в промышленности. Соли циановодородной кислоты — для выделения золота из породы, дисульфид углерода и тетрахлорид углерода — в качестве растворителей. Карбонаты используют при производстве стекла, в медицине (питьевая сода, для изготовления таблеток и пр.), в сельском хозяйстве для снижения кислотности почв и т. п.

Биологическая роль.

Углерод — жизненно важный макроэлемент. Он как основа органических соединений входит в состав всех клеток и тканей живого организма. Его содержание в организме человека и животных 21,15% масс.

Углерод как структурообразующий элемент входит в состав всех биомолекул организма. Важнейшими из них являются белки, нуклеиновые кислоты, углеводы и липиды. Их функции в организме подробно рассматриваются в курсе биохимии.

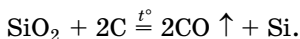
Кроме того, следует отметить, что углекислый газ выделяется в процессе дыхания, а карбонатная буферная система является одной из основных систем, поддерживающих pH в организме.

11.3. КРЕМНИЙ

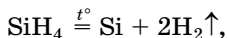
Кремний — второй после кислорода элемент земной коры. Его содержание в почве составляет 27,6% масс. В свободном состоянии кремний в природе не встречается. Он входит в состав очень многих силикатов и алюмосиликатов, из которых в основном состоит земная кора, например: гранита, базальта, гнейса, глины (каолина) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полевого шпата $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, асбеста $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$, слюды. Очень широко распространен минерал кремнезем SiO_2 .

Получение.

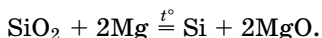
В промышленности кристаллический кремний получают восстановлением диоксида кремния углеродом в электрических печах при температуре выше 1200°C:



Особо чистый кремний для полупроводников получают при температурах 400–600°C в соответствии со следующими реакциями:



В лаборатории получают аморфный кремний восстановлением оксида кремния (IV) (или галогенидов кремния) углем, алюминием или магнием при температуре около 800°C. Последняя реакция сильно экзотермична. Она сопровождается нагреванием реакционной массы до 850–900°C:



Физические свойства.

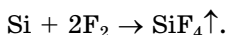
Кремний существует в виде двух аллотропных модификаций: кристаллического и аморфного кремния. Кристаллический кремний — темно-серое вещество с металлическим блеском, имеющее атомную алмазоподобную кристаллическую решетку. Это очень твердое, хрупкое, тугоплавкое вещество, обладающее полупроводниковыми свойствами. Кристаллический кремний химически инертен.

Аморфный кремний — бурый мелкодисперсный порошок, имеет неупорядоченную атомную кристаллическую решетку. Он химически более активен, чем кристаллический.

Химические свойства.

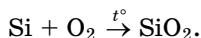
Имея на последнем энергетическом уровне четыре электрона, кремний может как принимать, так и отдавать их, поэтому может выступать в роли окислителя и восстановителя. В соединениях для него характерны степени окисления +4 и -4, редко +2. Кристаллический кремний химически не активен.

Аморфный кремний при обычных условиях также инертен. Как восстановитель в этих условиях он реагирует из металлов-окислителей только с фтором, образуя тетрафторид кремния:

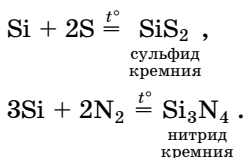


С остальными галогенами он реагирует при высоких температурах (600–800°C).

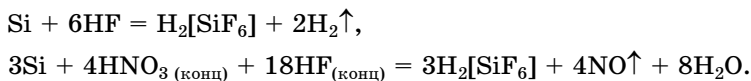
С кислородом аморфный кремний взаимодействует при температуре около 400°C, а кристаллический — при температуре выше 1200°C, образуя оксид кремния (IV):



При высоких температурах от 600 до 1200°C кремний взаимодействует и с более слабыми окислителями. С парами серы, азотом и фосфором, а при температуре электрической дуги с водородом и бором он образует соответствующие бинарные соединения, где имеет степень окисления +4, например:

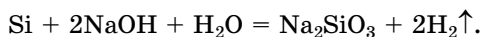


Из сложных веществ при комнатной температуре кремний как восстановитель реагирует только с концентрированной фтороводородной кислотой, а также со смесью концентрированных фтороводородной и азотной кислот:

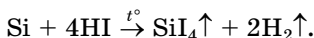
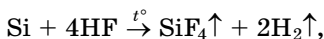


В обеих реакциях кремний образует растворимую в воде комплексную гексафторокремниевую кислоту $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

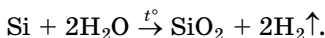
Кремний взаимодействует при комнатной температуре с концентрированными щелочами с выделением водорода:



При нагревании от 100 до 400°C кремний реагирует с газообразными галогеноводородами, например:



В присутствии следов щелочи кремний при температуре около 500°C взаимодействует с водяным паром:



Окислительные свойства кремний проявляет в реакциях с металлами. Он взаимодействует при сплавлении с литием, натрием, а также с некоторыми другими металлами, образуя силициды, например:



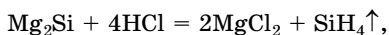
В расплавах некоторых металлов, например Al, Ag, Au, кремний растворяется. Из такого раствора его можно выделить при охлаждении.

СОЕДИНЕНИЯ С ВОДОРОДОМ

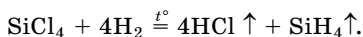
Кремний образуют ряд соединений с водородом (кремневодороды, силаны) общей формулы $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. По своему строению они подобны предельным углеводородам, но отличаются низкой прочностью связей Si–Si, поэтому максимальное значение n в общей формуле силанов не превышает 8.

Электронные орбитали атома кремния в силанах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому молекула первого представителя этого ряда моносилана (или просто силана) SiH_4 имеет форму тетраэдра.

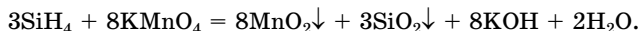
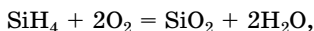
Силан получают при взаимодействии силицида магния с растворами кислот (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), например:



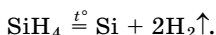
а также восстановлением галогенидов кремния, например, водородом при повышенной температуре:



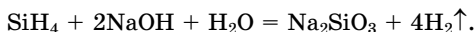
Моносилан SiH_4 химически очень активен. Как восстановитель, он самовоспламеняется на воздухе и реагирует с водным раствором KMnO_4 :



При нагревании выше 400°C силан разлагается:



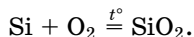
SiH_4 также легко разлагается щелочами, например:



ОКСИД КРЕМНИЯ (IV)

Оксид кремния (IV) SiO_2 (диоксид кремния, кремниевый ангидрид) очень распространен в природе в виде минерала кремнезема, который существует в кристаллическом и аморфном состояниях. Кристаллический SiO_2 встречается в виде минерала кварца и его разновидностей (горного хрусталя, яшмы, агата, халцедона). Аморфный кремнезем встречается в виде минерала опала, а также в виде кизельгура (инфузорной земли), образовавшегося из остатков панцирей древних инфузорий и обладающего исключительной сорбционной способностью.

Получить SiO_2 можно при высокой температуре (более 400°C) взаимодействием простых веществ:

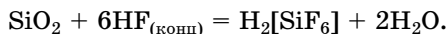


Оксид кремния (IV) — твердое прозрачное тугоплавкое вещество, не растворяющееся в воде и других растворителях и не обладающее тепло- и электропроводностью.

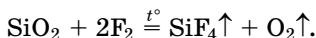
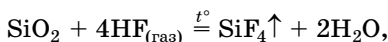
В кристаллической форме SiO_2 образует несколько модификаций, различающихся взаимным расположением кремнекислородных тетраэдров. При определенных температурах (от 573 до 1470°C) и нормальном давлении осуществляется взаимный переход кристаллических модификаций SiO_2 , что сопровождается изменением его объема и плотности.

При температуре 1723°C кристаллический SiO_2 плавится. При быстром охлаждении расплава образуется стекловидная масса — плавленый кварц или кварцевое стекло, структура которого характеризуется неупорядоченным расположением кремнекислородных тетраэдров. Несмотря на такое строение, кварцевое стекло тугоплавко и химически инертно.

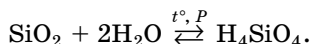
Кристаллический оксид кремния (IV) химически инертен. Он реагирует при комнатной температуре только с плавиковой кислотой HF:



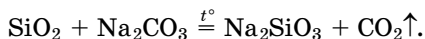
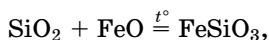
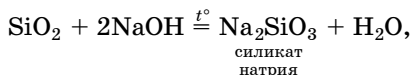
При температуре около 400°C он взаимодействует с газообразным фтороводородом и фтором:



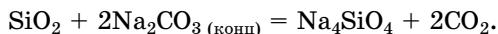
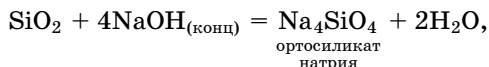
Кристаллический оксид кремния не реагирует с водой ни при каких условиях. Аморфная форма химически более активна. Так, при очень высоком давлении и температуре около 150°C она медленно растворяется в воде, образуя ортокремниевую кислоту:



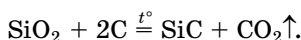
Кристаллический SiO_2 , как кислотный оксид, при сплавлении реагирует со щелочами, основными оксидами и с некоторыми солями, например:



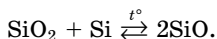
Аморфный SiO_2 медленно реагирует с концентрированными щелочами и карбонатами щелочных металлов (при комнатной температуре), образуя соли ортокремниевой кислоты:



При сплавлении кристаллического оксида кремния с углем в электрических печах при температуре 1300°C образуется карбонд SiC — одно из самых твердых веществ:



При температуре выше 1100°C SiO_2 восстанавливается кремнием с образованием неустойчивого при комнатной температуре оксида кремния (II) SiO — коричневого твердого вещества:



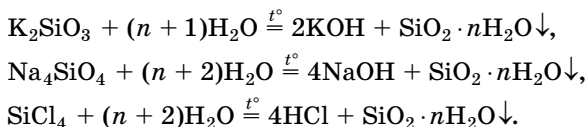
КРЕМНИЕВЫЕ КИСЛОТЫ

Существует большое число кремниевых кислот общей формулы $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$, отличающихся по составу и структуре. Простейшая из них метакремниевая кислота $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (H_2SiO_3) в свободном виде не выделена.

В свободном виде получена ортокремниевая кислота H_4SiO_4 ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Атом кремния в ней находится в sp^3 -гибридизации и образует четыре прочные σ -связи с атомами кислорода. Она является очень слабой кислотой ($K_{\text{д}} = 1,2 \cdot 10^{-9}$).

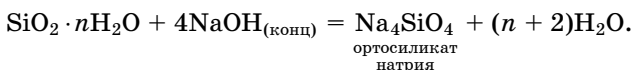
При длительном хранении из ортокремниевой кислоты образуются поликремниевые кислоты: $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$. При медленном упаривании раствора H_4SiO_4 сначала образуются коллоидные растворы поликремниевых кислот — золи, а затем студенистые осадки — гидрогели.

Гидрогели кремниевых кислот получают разложением их солей — мета- и ортосиликатов, а также тетрахлорида кремния горячей водой, например:

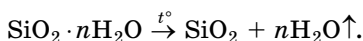


Высушиванием и прокаливанием концентрированных гелей кремниевых кислот получают прозрачные микропористые вещества — силикагели, характеризующиеся высокой адсорбирующей способностью. Они широко используются в качестве активных сорбентов для извлечения веществ из газов или растворов.

Кремниевые кислоты полностью переводятся из осадка в раствор действием концентрированных щелочей с образованием солей — силикатов:



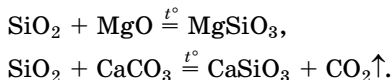
При нагревании гидрогелей до температуры около 1000°C идет их разложение:



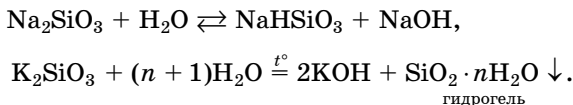
СОЛИ КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ

Эти соли называются силикатами. Они имеют сложный состав. Их принято записывать как смешанные оксиды, например природные силикаты каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и асбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

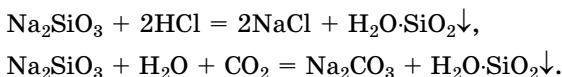
Силикаты получают при сплавлении SiO_2 с основными оксидами и щелочами или с солями легко разлагающихся кислот, например:



Силикаты щелочных металлов растворимы в воде гораздо лучше, чем поликремниевые кислоты. Их водные растворы в результате гидролиза имеют сильнощелочную реакцию среды:



Силикаты легко разлагаются многими разбавленными кислотами, даже такой слабой, как угольная:



Силикаты взаимодействуют в расплаве с карбонатами щелочных металлов:

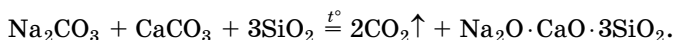


На этом свойстве основано производство стекла — смеси нерастворимых в воде силикатов.

Применение.

Кремний находит применение в электронике. Его кислоты в сухом виде широко используются в качестве активных сорбентов для извлечения веществ из газов и растворов.

Одно из основных применений соединений кремния — получение стекла. Исходным сырьем для производства стекла являются сода, известняк и песок, которые сплавляют при температуре около 1500°C . Этот процесс можно выразить следующим уравнением:



Полученная смесь силикатов аморфна и не имеет регулярной структуры. Следствием аморфного строения стекла и гибкости цепей Si-O-Si является пластичность стекла — наиболее ценное его свойство.

Содержание оксидов других элементов придает стеклам разнообразные ценные свойства. Например, оксид свинца (II) и оксиды некоторых переходных металлов придают стеклу ценные оптические свойства и различную окраску, что позволяет применять такие стекла для изготовления оптических приборов (линз, призм), а также красивой посуды (хрустальные изделия). Включение вместо Na_2O оксида калия K_2O и B_2O_3 придает стеклу тугоплавкость и жаропрочность, а также химическую стойкость.

Желеобразные растворы натриевых и калиевых солей поликремниевых кислот известны под названием жидкое стекло. Их применяют как силикатный клей, для пропитки древесины, а также для получения силикатного кирпича.

Природный силикат каолин (глину) состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ используют в качестве исходного сырья для изготовления фарфора, фаянса, керамики. При прокаливании глины с известняком при температуре $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ получают продукт, в результате тонкого размола которого образуется цемент.

Биологическая роль.

По содержанию в организме ($10^{-3}\%$ масс.) кремний относится к примесным микроэлементам, но является жизненно необходимым. Он концентрируется в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. Недавно установлено, что кремний содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих.

В отличие от атомов углерода, кремний в составе биомолекул связан только с атомами кислорода. Так как SiO_2 , содержащийся в природе, в воде не растворим, считается, что кремний попадает в организм воздушным путем через легкие в виде пылевидного SiO_2 . С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

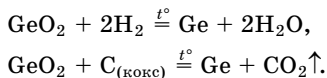
Отмечается, что при длительном и систематическом вдыхании пыли, содержащей частицы SiO_2 и угля, возникают заболевания легких — пневмокониозы, в частности, при вдыхании SiO_2 — силикоз.

11.4. ГЕРМАНИЙ

Германий — малораспространенный элемент. Его содержание в земной коре около $10^{-4}\%$ масс. Он встречается в виде GeS_2 как примесь к сульфидам цинка, меди, серебра.

Получение.

Германий получают восстановлением из диоксида при температурах от 300 до 800°C водородом, углем, оксидом углерода (II), например:



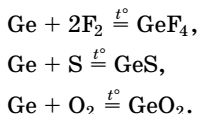
Физические свойства.

Германий — светло-серый хрупкий, твердый металл.

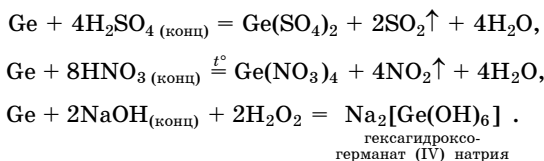
Химические свойства.

Для германия наиболее характерна в соединениях степень окисления +4, но встречается +2. Это малореакционноспособный, амфотерный металл. На воздухе он покрывается оксидной пленкой.

Германий окисляется при повышенной температуре неметаллами-окислителями (галогенами, кислородом, серой), например:



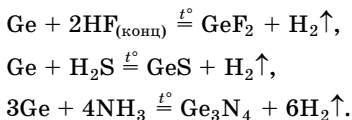
Из сложных веществ он не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, водным раствором аммиака, но вступает во взаимодействие с концентрированными кислотами — сильными окислителями и концентрированными щелочами (в присутствии пероксида водорода):



При комнатной температуре германий окисляется царской водкой:



При повышенной температуре (200–700°C) он реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, сероводородом и газообразным аммиаком:



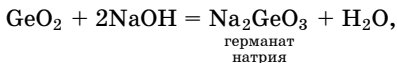
ОКСИД ГЕРМАНИЯ (IV)

Германий образует единственный оксид GeO_2 . Его получают при сжигании германия в кислороде при 700°C .

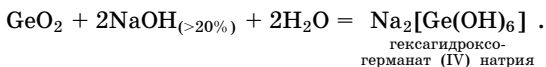
GeO_2 является амфотерным оксидом с более выраженными кислотными свойствами. Так, например, оксид германия (IV) медленно реагирует с водой, образуя неустойчивую германиевую кислоту:



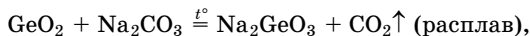
GeO_2 реагирует также с разбавленными растворами щелочей, образуя соли — германаты:



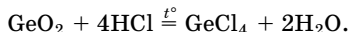
а с более концентрированными растворами — комплексные соли:



GeO_2 реагирует в расплаве с карбонатами щелочных металлов и оксидами щелочноземельных металлов, например:



Оксид германия (IV) реагирует с концентрированной HCl при кипячении:



Гидратная форма Ge^{+4} (H_2GeO_3) в свободном виде не выделена.

Применение.

Основная масса германия применяется в полупроводниковой технике. Его соединения токсичны, особенно органические производные.

Биологическая роль.

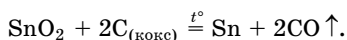
По содержанию в организме человека (10^{-5} – $10^{-6}\%$, сведения о содержании в организме животных отсутствуют) Ge относится к микроэлементам. Биологическая роль его не выяснена. Однако установлено, что соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Известно, что многие неорганические соединения германия малотоксичны.

11.5. ОЛОВО

Содержание олова в земной коре невелико и составляет около $10^{-3}\%$ масс. Основной оловосодержащий минерал — касситерит (оловянный камень) SnO_2 .

Получение.

Олово получают восстановлением из его диоксида при температурах от 300 до 800°C водородом, углем, оксидом углерода (II), например:

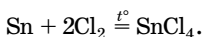
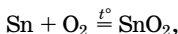


Физические свойства.

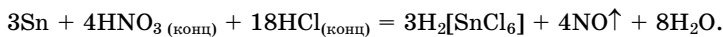
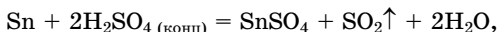
Олово образует три кристаллические модификации: β -модификация — белое олово — это серебристо-белый, блестящий, очень мягкий, пластичный металл, α -модификация олова устойчива при температуре ниже $13,2^\circ\text{C}$, она представляет собой серый порошок (серое олово), выше 173°C β -Sn превращается в хрупкую γ -модификацию олова.

Химические свойства.

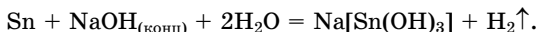
Олово, так же как и германий, при повышенных температурах окисляется активными неметаллами (кислородом, галогенами, серой). При взаимодействии с этими веществами оно образует соединения, в которых проявляет степень окисления +4, например:



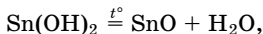
Олово не реагирует с водой, разбавленными кислотами (HCl , H_2SO_4) и разбавленными щелочами, но окисляется кислотами — сильными окислителями: концентрированной H_2SO_4 и HNO_3 , а также растворяется в царской водке:



Так же, как и германий, олово — амфотерный металл, поэтому реагирует с концентрированными щелочами, например:

**ОКСИД ОЛОВА (II)**

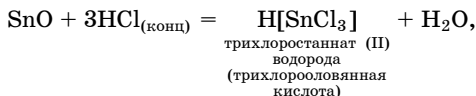
Оксид SnO получают термическим разложением гидроксида олова (II):



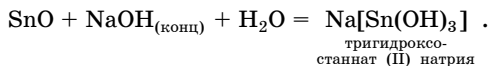
либо восстановлением диоксида олова SnO_2 при 1000°C :



SnO не реагирует с водой. Он проявляет амфотерные свойства, реагируя с кислотами, например:

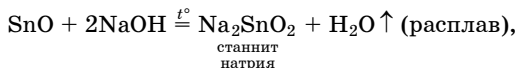


и с концентрированными щелочами, например:

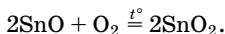


Следует отметить, что в щелочных растворах катионы Sn^{2+} образуют достаточно прочный комплексный ион $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$.

Оксид олова (II) реагирует при сплавлении с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, а также с карбонатами натрия и калия, например:

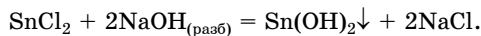


При температуре выше 200°C SnO окисляется кислородом:

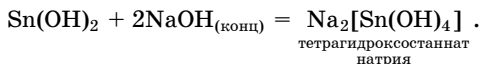
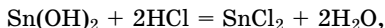


ГИДРОКСИД ОЛОВА (II)

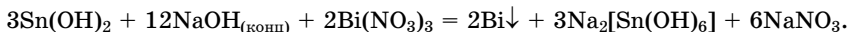
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ получают действием разбавленных щелочей или концентрированного водного раствора аммиака на растворимые соли олова (II), например:



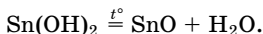
Это слабое, практически не растворимое в воде основание. Оно проявляет амфотерные свойства, поэтому реагирует и с кислотами, и со щелочами, например:



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ и соли олова Sn^{2+} — сильные восстановители (в щелочной среде). Это видно из следующих реакций:

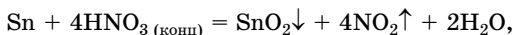


$\text{Sn}(\text{OH})_2$ разлагается при слабом нагревании (до 60–80°C):

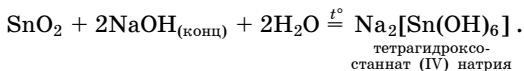
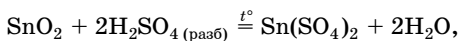
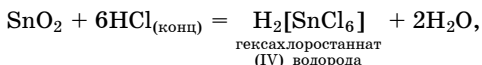


СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА (IV)

Оксид олова (IV) SnO_2 в земной коре встречается в виде минерала касситерита. Его получают в соответствии с реакциями:



SnO_2 не реагирует с водой. С разбавленными кислотами и щелочами он проявляет амфотерные свойства, вступая в реакцию с горячей разбавленной H_2SO_4 , а также с концентрированными кислотами и щелочами в соответствии с реакциями

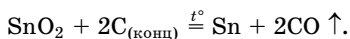
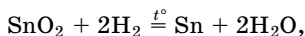


В щелочных растворах катионы Sn^{4+} образуют достаточно прочный комплексный ион $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Оксид олова (IV) сплавляется со щелочами и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, например:



SnO_2 проявляет окислительные свойства, реагируя при температурах от 500 до 800°C с такими восстановителями, как водород и углерод:



Гидратные формы $\text{Sn}^{+4} \text{Sn}(\text{OH})_4$ и H_2SnO_3 в свободном виде не выделены.

Применение.

Олово идет на изготовление белой жести, разных сплавов, припоев, фольги. Используется при лужении. Его сульфид SnS_2 (сусальное золото) используется в качестве покрытий изделий из дерева и гипса. SnF_2 — добавка к зубным пастам. Большинство соединений олова токсичны.

Биологическая роль.

Олово по содержанию в организме (около 10⁻⁴%) относится к микроэлементам.

Оно попадает в организм с кислыми продуктами, законсервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и в виде соли поступает в кровь, проявляя токсичное действие.

Прямые сведения о биологической роли соединений олова в составе организма человека и животных отсутствуют, однако известна их высокая токсичность.

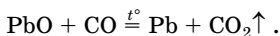
Некоторые соединения олова применяют в стоматологии как пломбировочные материалы. Например, Sn входит в состав серебряной амальгамы (28%) для изготовления пломб.

11.6. СВИНЕЦ

Содержание свинца в земной коре составляет около 10⁻³% масс. Основной минерал свинца PbS — галенит (свинцовый блеск).

Получение.

Свинец получают восстановлением из оксида при температурах от 300 до 800°C водородом, углем, оксидом углерода (II), например:



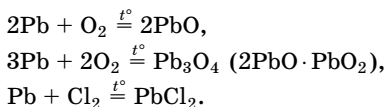
Физические свойства.

Свинец — серый с голубым оттенком, очень тяжелый, мягкий, ковкий, пластичный низкоплавкий металл. Его металлические признаки наиболее ярко выражены по сравнению с остальными металлами IVA-подгруппы.

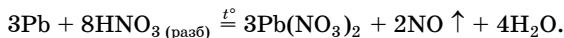
Химические свойства.

При комнатной температуре свинец на воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой, потому что при обычных условиях он малореакционноспособен. Он пассивируется в воде, хлороводородной, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотах.

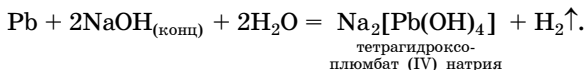
При повышенных температурах (200–600°C) свинец окисляется кислородом, галогенами, халькогенами, например:



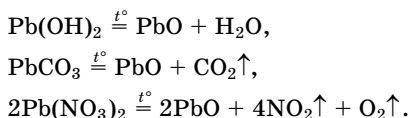
Свинец реагирует с горячей разбавленной азотной кислотой:



При комнатной температуре свинец реагирует с концентрированными щелочами:

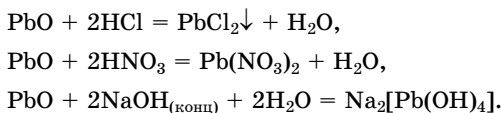
**СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА (II)**

Оксид свинца (II) PbO получают разложением Pb(OH)₂ или некоторых солей, например PbCO₃, Pb(NO₃)₂:



Оксид свинца (II) — красное (α-модификация) или желтое (β-модификация) порошкообразное вещество. Он термически устойчив и не реагирует с водой.

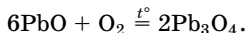
Этот оксид проявляет амфотерные свойства, реагируя с кислотами и концентрированными горячими растворами щелочей, например:



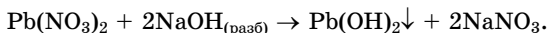
При 400°C PbO сплавляется со щелочами:



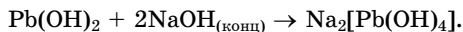
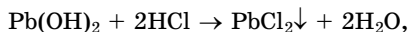
Оксид свинца (II) окисляется кислородом при повышенной температуре:



Гидроксид свинца (II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ получают действием разбавленных щелочей или концентрированного аммиака на соли свинца, например:



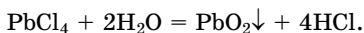
$\text{Pb}(\text{OH})_2$ — очень слабое амфотерное основание, которое реагирует и с кислотами, и с концентрированными щелочами:



При 100°C $\text{Pb}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием PbO .

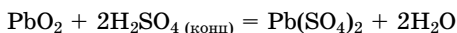
СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА (IV)

PbO_2 получают в соответствии со следующими реакциями:

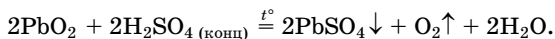


PbO_2 — кристаллическое вещество темно-коричневого цвета.

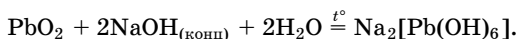
Этот оксид не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, но взаимодействует с концентрированными кислотами при комнатной температуре



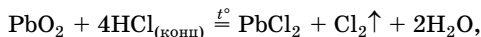
и при нагревании



Он медленно реагирует при кипячении и с концентрированными щелочами, например:



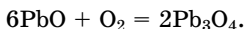
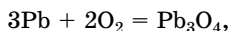
Оксид свинца (IV) — сильный окислитель. Это видно из следующих реакций:



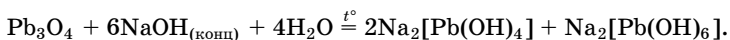
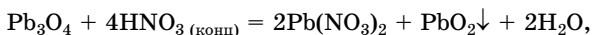
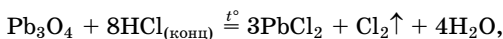
Гидратная форма Pb^{+4} в свободном виде не выделена.

ОКСИД СВИНЦА (II, IV)

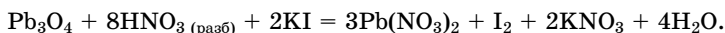
Pb_3O_4 , $(\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}})\text{O}_4$ — двойной оксид (сурик). Это соединение получают прямым окислением свинца или PbO кислородом при $400\text{--}500^\circ\text{C}$:



Pb_3O_4 — кристаллическое оранжево-красное вещество. Оно не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, но вступает во взаимодействие с концентрированными кислотами и щелочами в соответствии с реакциями:



Pb_3O_4 — сильный окислитель. Это видно из следующего примера:



Применение.

Свинец используется для изготовления аппаратуры в химической промышленности как кислотоупорный материал и в технике для защиты от радиоактивного излучения. Он применяется для получения типографских сплавов, припоев, баббитов и т. д.

PbO применяется в производстве специального стекла, глазурей, олиф. Соли свинца входят в состав минеральных красок, в частности свинцовых белил.

В медицине используются свинцовые примочки — раствор ацетата свинца (II).

Биологическая роль.

Соединения свинца, особенно органические, очень токсичны. Биологическая активность свинца определяется его способностью проникать в организм и накапливаться в нем. Например, свинец накапливается в костях (до 90%) в форме труднорастворимого фосфата $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Безопасной для человека считается суточная доза 0,2–2 мг Pb .

Свинец и его соединения относятся к ядам, действующим на нервную, сосудистую системы и непосредственно на кровь. Механизм токсического действия свинца сложен. Ионы Pb^{2+} являются сильными комплексообразователями. Они образуют прочные комплексы со многими биологическими молекулами. В результате соединения свинца нарушают синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Установлено, что ионы Pb^{2+} могут взаимодействовать с сульфгидрильными группами $-\text{SH}$ белков в молекулах ферментов и блокировать их.

12. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ IVB

12.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам IVB-подгруппы относятся четыре элемента-металла: титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf) и резерфордий (Rf). Все они относятся к d -элементам и имеют общую электронную конфигурацию валентных подуровней в невозбужденном состоянии $(n-1)d^2ns^2$, а в возбужденном — $(n-1)d^2ns^1np^1$. Для этих элементов наиболее характерны валентность IV и степень окисления +4. Титан проявляет также валентности II и III и соответственно степени окисления +2 и +3. В подгруппе сверху вниз более устойчивой становится высшая степень окисления (+4) и снижается стабильность соединений элементов в низших степенях окисления (табл. 12.1).

Таблица 12.1

Основные характеристики элементов IVB-подгруппы

Характеристика	Ti	Zr	Hf
Валентные электроны	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4	+4	+4
Относительная атомная масса	47,880	91,224	178,490
Радиус атома, нм	0,145	0,160	0,159
Энергия ионизации, кДж/моль	658	659,6	642
Относительная электроотрицательность	1,54	1,22	1,3
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Э}^{4+}/\text{Э}}^0$, В	-1,63*	-1,55	-1,7
Плотность, г/см ³	4,54	6,49	13,31
Температура плавления, °С	1660	1855	2230
Температура кипения, °С	3287	4377	5197

* $E_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0$.

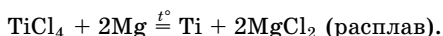
В природе эти металлы всегда присутствуют в минералах, образуемых их ближайшими соседями по Периодической системе — элементами IIIB- и VB-подгрупп, откуда их и извлекают. Резерфордий в природе не встречается и в литературе не описан.

12.2. ТИТАН

Титан содержится в земной коре в количестве 0,41% масс., т. е. относится к редким элементам. Он встречается в составе природных руд. Важнейшие минералы титана: рутил TiO_2 , титаномагнетит $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$, перовскит $(\text{CaTi})\text{O}_3$ и ильменит $(\text{Fe}, \text{Ti})\text{O}_2$.

Получение.

Титан получают из соединений (при температуре 800–1400°C в атмосфере инертных газов) восстановлением расплавленными металлическими натрием, магнием или другими восстановителями, например:



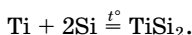
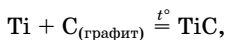
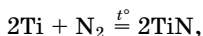
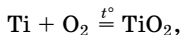
Физические свойства.

Чистый титан — серебристо-белый металл с высокой температурой плавления. Он пластичен, но наличие примесей повышает его хрупкость. Этот металл характеризуется высокой коррозионной стойкостью.

Химические свойства.

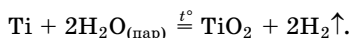
В ряду стандартных электродных потенциалов титан (а также цирконий и гафний) располагается около алюминия ($E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^0$ около $-1,70 \text{ В}$), т. е. является сильным восстановителем. Однако точное определение его стандартного электродного потенциала затруднительно, так как поверхность металла при контакте с воздухом быстро покрывается пленкой оксида и нитрида. Такие же свойства имеют другие металлы данной подгруппы.

При повышенных температурах титан реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом и кремнием, например:

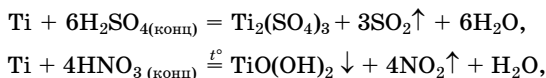


Порошкообразный титан уже при комнатной температуре взаимодействует с водородом с образованием гидридов, которые являются нестехиометрическими соединениями состава $\text{MeH}_{2,0-2,5}$.

При комнатной температуре титан не реагирует с разбавленными серной и азотной кислотами, а также с водой. Он вступает в реакцию с водяным паром только при температуре выше 800°C:

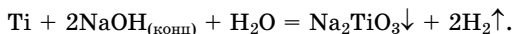


Титан реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами:



а также с горячей плавиковой кислотой.

В отличие от циркония и гафния, титан при комнатной температуре реагирует с концентрированными щелочами, т. е. проявляет амфотерность. Это видно из следующей реакции:

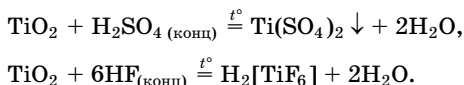


Титан, как и другие металлы этой подгруппы, в водных растворах не образует простых катионов (например, Ti^{4+} и т. д.), а склонен образовывать оксидкатионы TiO^{2+} .

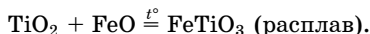
СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА

Известны оксиды титана, являющиеся нестехиометрическими соединениями, общего состава $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, где n достигает 40. Наиболее распространен и изучен оксид четырехвалентного титана TiO_2 . Это белое термически устойчивое кристаллическое вещество, химически очень стойкое (особенно в прокаленном виде). Оно не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора этот оксид осаждается в виде гидрата $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксид четырехвалентного титана амфотерен. Он реагирует с горячей концентрированной серной и плавиковой кислотами:

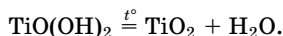
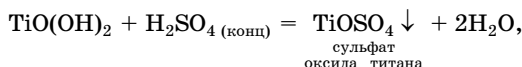


При температуре выше 800°C TiO_2 сплавляется с карбонатами магния и щелочноземельных металлов, а также с оксидами некоторых металлов (CoO , FeO , MnO), например:



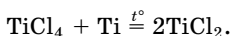
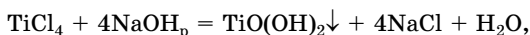
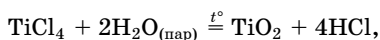
Гидроксиды титана, как и других металлов IVB-подгруппы, неизвестны. При добавлении щелочей к растворам соединений четырехвалентного титана выпадает бесцветный гелеобразный осадок, содержащий переменное число молекул воды $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После его высушивания образуется дигидроксид оксида титана $\text{TiO}(\text{OH})_2$.

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ не реагирует с водой, с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Он взаимодействует с концентрированными кислотами, а также разлагается при температуре более 600°C , например:



Металлы IVB-подгруппы не образуют солей (за редким исключением). Так, соединения $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiOSO_4 , TiOCl_2 и др., а также все тетрагалогениды, кроме фторидов, являются ковалентными соединениями.

При комнатной температуре все тетрагалогениды, кроме жидкого TiCl_4 , — твердые вещества. Хлорид, бромид, иодид четырехвалентного титана имеют молекулярные кристаллические решетки, а фторид — ионную. Поэтому первые очень летучи, химически очень активны. Они реагируют с водой, щелочами, восстановителями, например:



Применение.

Титан используют для получения сплавов, в частности, для двигателей внутреннего сгорания. Он применяется как добавка к стали. Сплавы его карбида (с карбидом вольфрама и кобальтом) по твердости близки к алмазу. Оксид титана (IV) используют для получения тугоплавких стекол, эмалей и пр., а также для получения белой краски. Титанат бария BaTiO_3 применяется в конденсаторах, звукоснимателях, ультразвуковой аппаратуре.

Биологическая роль.

Сведения о содержании титана в организме и его биологической роли отсутствуют. Имеются данные о токсическом воздействии на организм титана и его соединений. Так, мелкодисперсный титан и оксид титана (IV) при их содержании в воздухе выше 10 мг/м^3 вызывают отек легких, эмфизему.

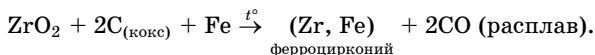
Профессиональными заболеваниями людей в производстве губчатого титана и ряда его соединений являются заболевания дыхательных путей, носа, глотки, гортани.

12.3. ЦИРКОНИЙ

Массовая доля циркония в земной коре составляет $2,1 \cdot 10^{-2}\%$. Он относится к редким рассеянным элементам. Цирконий содержится в минералах бадделеите ZrO_2 и цирконе ZrSiO_4 .

Получение.

Цирконий получают из его соединений (при температуре $800\text{--}1400^\circ\text{C}$ в атмосфере инертных газов) восстановлением расплавленными активными металлами или другими восстановителями, например:

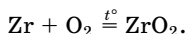


Физические свойства.

Цирконий — серебристо-белый металл с высокой температурой плавления. Он достаточно пластичен, но примеси ухудшают его свойства. Он, как и другие металлы данной подгруппы, характеризуется высокой коррозионной стойкостью.

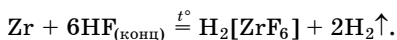
Химические свойства.

Цирконий как металл-восстановитель реагирует с неметаллами — сильными окислителями при нагревании, например:



При нагревании цирконий взаимодействует и с водородом с образованием гидридов, которые являются нестехиометрическими соединениями состава $\text{MeH}_{2,0-2,5}$.

При комнатной температуре цирконий не реагирует с водой и разбавленными кислотами. Однако он взаимодействует с водяным паром при очень высоких температурах. Кроме того он способен растворяться в концентрированных кислотах, причем наиболее активно при нагревании, например:



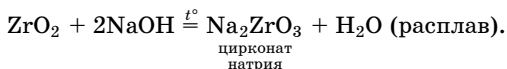
Цирконий не реагирует со щелочами. Для него характерно образование в воде оксидкатиона ZrO^{2+} .

СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Известны оксиды циркония, являющиеся нестехиометрическими соединениями. Наиболее распространен и изучен оксид четырехвалентного циркония ZrO_2 (диоксид циркония). Это белое химически и термически устойчивое кристаллическое вещество. Оно не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака.

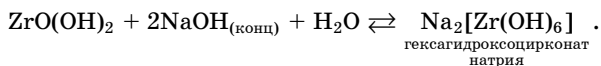
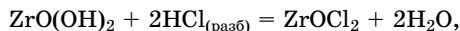
Из раствора этот оксид осаждается в виде гидрата $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Оксид четырехвалентного циркония амфотерен. Он реагирует с горячей концентрированной серной и плавиковой кислотами, а при температуре более 1000°C сплавляется со щелочами, например:

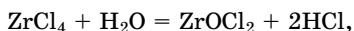


Гидроксиды циркония неизвестны, но из водных растворов его солей выделяют дигидроксид оксида циркония $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Он обладает амфотерностью, т. е. реагирует с кислотами и с концентрированными растворами щелочей, например:



Для циркония (IV) известны ковалентные соединения, содержащие различные неметаллы (аналогично титану — см. п. 12.2). Тетрагалогениды циркония (IV) химически активны, в частности способны реагировать с водой (кроме тетрафторида), например:



а также с восстановителями и щелочами.

Применение.

Цирконий используют для получения сплавов, обладающих высокой прочностью, легирующих добавок, присадок и пр. Его диоксид применяется в стекольной промышленности и для получения глазурей и эмалей, а карбид ZrC — как шлифовальный материал.

Биологическая роль.

Сведения о содержании циркония в организме в литературе отсутствуют. Вместе с тем отмечается высокая токсичность его производных. При отравлениях соединениями циркония появляются боли в сердце, головные боли, понижается содержание гемоглобина в крови.

12.4. ГАФНИЙ

Массовая доля гафния в земной коре составляет $4,2 \cdot 10^{-4}\%$. Он собственных минералов не образует, но присутствует как примесь во всех минералах циркония.

Получение.

Гафний получают при температуре более 1000°C в соответствии с реакцией



Физические свойства.

Гафний — серебристо-белый металл, обладающий высокой температурой плавления. Он достаточно пластичен, но наличие примесей, как и у других металлов данной подгруппы, повышает его хрупкость. Он коррозионно стоек.

Химические свойства.

Гафний, как и другие члены подгруппы, является сильным восстановителем. При нагревании он реагирует с неметаллами — сильными окислителями.

Так же, как титан и цирконий, гафний при нагревании взаимодействует с водородом с образованием гидридов, которые являются нестехиометрическими соединениями.

При комнатной температуре гафний не реагирует с разбавленными кислотами и водой. Однако он вступает в реакцию с водяным паром при высокой температуре. Кроме того он реагирует с концентрированными кислотами, особенно активно при нагревании. Со щелочами гафний не взаимодействует.

СОЕДИНЕНИЯ ГАФНИЯ

Встречаются нестехиометрические оксиды гафния, но наиболее известен оксид гафния (IV) HfO_2 (диоксид гафния). Он амфотерен, т. е. реагирует при высоких температурах с концентрированными кислотами и со щелочами (в расплаве).

Гидроксиды гафния неизвестны, но известен дигидроксид оксида гафния $\text{HfO}(\text{OH})_2$. Кроме того описаны ковалентные соединения гафния (IV) с различными неметаллами (по типу соединений циркония и титана — см. п. 12.2, 12.3).

Применение.

Гафний и его соединения применяют в защитных устройствах атомных реакторов, а его диоксид — для изготовления оптических стекол.

Биологические свойства гафния и его соединений в литературе не описаны.

13. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VA

13.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В VA-подгруппу входят *p*-элементы: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi). Внешний энергетический уровень: ns^2np^3 , т. е. атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов. В возбужденном состоянии все они, кроме азота, способны образовывать пять ковалентных связей, так как имеют электронную формулу внешнего уровня $ns^1np^3nd^1$. У азота нет *d*-подуровня и, следовательно, невозможно распаривание *s*-электронов. Высшая степень окисления элементов в соединениях +5. Кроме этого, для всех элементов характерны степени окисления +3 и -3. Возможны также степени окисления +1, +2, +4, -1, -2, которые характерны для азота в его соединениях (см. табл. 13.1).

В подгруппе с увеличением порядкового номера от азота к висмуту увеличивается радиус атома, уменьшаются относительная электроотрицательность и энергия ионизации, т. е. наблюдается усиление восстановительной активности. Одновременно ослабевают неметаллические и усиливаются металлические свойства: N и P — типичные неметаллы, As и Sb — амфотерные металлы, у Bi преобладают металлические свойства.

13.2. АЗОТ

Азот — один из самых распространенных элементов на Земле. Большая часть его находится в природе в свободном состоянии. Молекулярный азот — главная составная часть воздуха (78,2% по объему и 76% по массе). Помимо свободного азота в воздухе находятся также следы азотсодержащих соединений (аммиака NH_3 , оксидов азота NO и NO_2).

В земной коре азота 0,03% по массе. Здесь он находится в виде неорганических соединений — солей аммония или солей

Таблица 13.1

Основные характеристики элементов VA-подгруппы

Характеристика	N	P	As	Sb	Bi
Валентные электроны	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Степени окисления в соединениях	+1, +2, +3, +4, +5, -1, -2, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3	+3, +5, -3
Относительная атомная	14,01	30,97	74,92	121,75	208,98
Радиус атома, нм	0,055	0,095	0,125	0,145	0,155
Энергия ионизации, кДж/моль	1402,3	1011,8	947	834	703,1
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	20	77	103	101	91
Относительная электроотрицательность	3,04	2,2	2,18	2,05	2,02
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{O}/\text{OH}_3}^0$, В	0,057	-0,89	—	-0,51	0,215*
Плотность, г/см ³	0,81	1,83	5,72	6,68	9,80
Температура плавления, °С	-210	44,2 (белый, P ₄)	815	630	271
Температура кипения, °С	-195,8	287 (белый)	613 (сублимация)	1637	1560

* $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0$

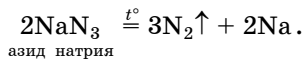
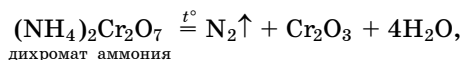
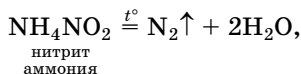
азотной кислоты, например селитр NaNO_3 и KNO_3 . Кроме того, азот входит в состав органических соединений, в том числе в состав живых организмов. Белок — важнейшая составная часть живого организма — содержит в среднем 16% азота.

За счет неспаренных p -электронов азот проявляет валентность, равную 3, но может быть четырехвалентным за счет неподеленной электронной пары на $2s$ -подуровне, образующей связь по донорно-акцепторному механизму. В своих соединениях он имеет степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, -3. В частности, в соединениях с кислородом он проявляет все положительные степени окисления от +1 до +5, образуя оксиды N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 . Кроме того, встречаются соединения азота со степенью окисления -1 (NH_2OH) и -2 (N_2H_4).

Получение.

В промышленности азот получают охлаждением жидкого воздуха с последующей ректификацией (отгонкой кислорода). Однако основная масса азота, используемого в промышленности для синтеза аммиака, получается в результате конверсии азотсодержащих органических соединений в виде газообразной азот-водородной смеси.

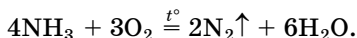
В лаборатории азот получают термическим разложением некоторых его соединений, например:



Можно также получить азот каталитическим разложением аммиака при высокой температуре:



или окислением аммиака при нагревании:

**Физические свойства.**

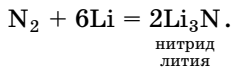
Азот — газ без цвета, запаха и вкуса, немного легче воздуха, мало растворим в воде и органических растворителях.

Химические свойства.

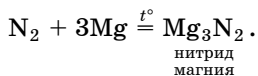
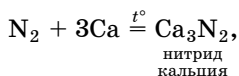
Свободный азот весьма инертен вследствие большой прочности его двухатомных молекул. Энергия распада N_2 велика: 940 кДж/моль. Это обусловлено наличием в молекуле тройной связи между атомами азота (одна σ - и две π -связи):



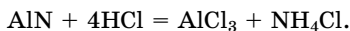
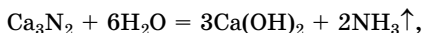
При комнатной температуре он реагирует только с литием, выступая в роли окислителя:



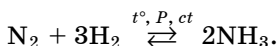
При повышении температуры до 400–500°C он реагирует со щелочноземельными металлами, образуя нитриды:



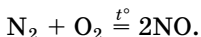
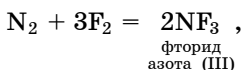
Нитриды легко гидролизуются и взаимодействуют с кислотами, например:



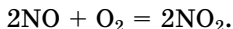
При очень высоких температурах азот соединяется с водородом и кислородом. При этом в реакции с водородом он проявляет окислительные свойства:



В реакции с фтором и кислородом он является восстановителем, например:



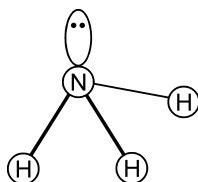
Образующийся в этой реакции NO сразу переходит на воздухе в NO_2 :



ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

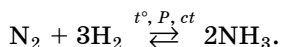
Азот с водородом образует несколько соединений: аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 и азотистоводородную кислоту HN_3 .

Наиболее важное из них — аммиак. В молекуле NH_3 валентные электронные орбитали атома азота находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Молекула имеет форму тригональной бипирамиды. Углы между связями близки к тетраэдрическому ($107,78^\circ$):



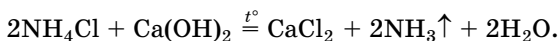
Аммиак в природе выделяется в больших количествах при гниении белковых веществ. Он встречается также в составе аммонийных солей.

В промышленности аммиак получают синтезом из атмосферного азота и водорода:



Процесс проводят при высоком давлении (≈ 30 МПа) и высокой температуре ($450\text{--}550^\circ\text{C}$) в присутствии катализатора — железа с добавлением оксидов алюминия и калия.

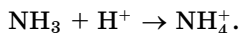
В лаборатории аммиак получают взаимодействием хлорида аммония с гашеной известью:



Аммиак можно также выделить из его водного раствора (нашатырного спирта).

Аммиак NH_3 — бесцветный газ с резким запахом, значительно легче воздуха. Он хорошо растворяется в воде, образуя гидроксид аммония, являющийся неустойчивым слабым основанием (в современной литературе это соединение называют гидратом аммиака). Молекула NH_3 полярна, имеет большой дипольный момент, поэтому она способна к диполь-дипольным и ион-дипольным взаимодействиям. Вследствие высокой полярности жидкий аммиак хорошо растворяет многие соли.

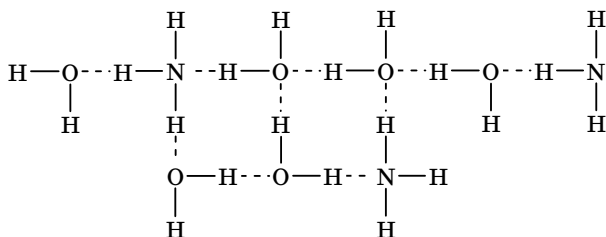
В химическом отношении аммиак довольно активен. Он обладает восстановительными и основными свойствами (по Льюису). Наличие неподеленной валентной электронной пары у атома азота определяет его способность к образованию связей с другими атомами или ионами по донорно-акцепторному механизму. В частности, в кислой среде идет реакция



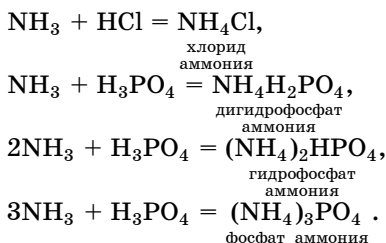
Этим объясняется свойство аммиака вступать в реакции присоединения с водой, кислотами и катионами металлов в растворах:



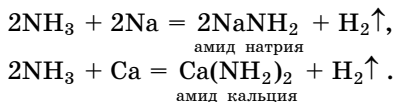
Водные растворы аммиака — особые системы, в которых существуют связанные водородными связями ассоциаты аммиака и воды:



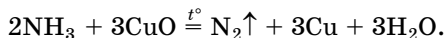
Реагируя с кислотами, аммиак, как основание, нейтрализует их, образуя соли аммония, например:



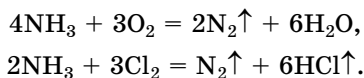
При взаимодействии NH_3 со щелочными и щелочноземельными металлами происходят окислительно-восстановительные реакции, в которых окислителем является водород, например:



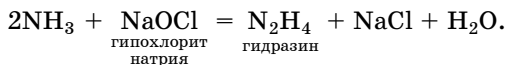
Так как азот в аммиаке имеет низшую степень окисления (-3), в окислительно-восстановительных реакциях он может быть только восстановителем. Так, он восстанавливает некоторые металлы из их оксидов, например:



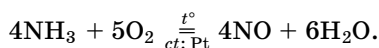
В кислороде и хлоре аммиак горит:



Гипохлориты в растворе окисляют NH_3 до гидразина:

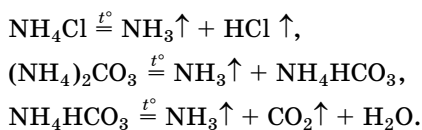


В производстве азотной кислоты и соединений азота большую роль играет каталитическое окисление аммиака до NO:

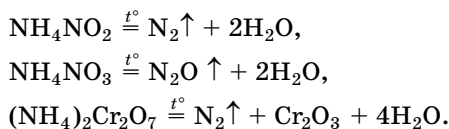


СОЛИ АММОНИЯ

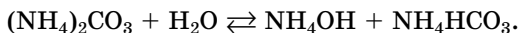
Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются по двум механизмам в зависимости от природы аниона. Если анион не является окислителем, то происходит разложение с выделением аммиака, например:



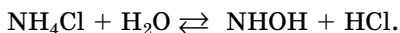
Если анион — окислитель, то протекает окислительно-восстановительная реакция, в процессе которой катион аммония окисляется, а анион восстанавливается, например:



Соли аммония подвергаются гидролизу по катиону, так как NH_4OH — слабое основание. Гидролиз идет глубже, если соль образована слабой кислотой:

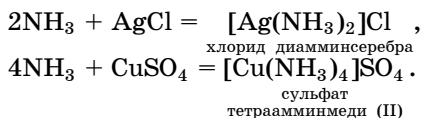


Если соль образована сильной кислотой, то ее раствор в результате гидролиза имеет кислую реакцию:



КОМПЛЕКСЫ АММИАКА

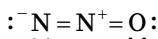
Электронодонорные свойства NH_3 и его производных проявляются в их способности образовывать с ионами металлов комплексные соединения, например:



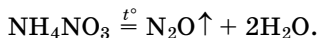
Наиболее прочные комплексы образуются с ионами переходных металлов, например: катион гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, катион тетраамминцинка (II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

ОКСИД АЗОТА (I)

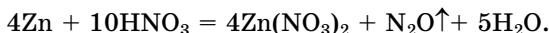
Оксид азота (I) N_2O имеет линейную структуру молекулы:



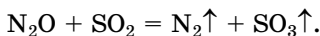
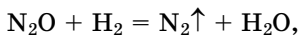
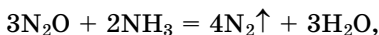
N_2O образуется при медленном разложении нитрата аммония при 250°C



Его можно получить также при действии разбавленной азотной кислоты на цинк:

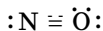


N_2O — бесцветный газ со слабым запахом, мало растворим в воде. Это несолеобразующий оксид, довольно инертный при комнатной температуре. Он не взаимодействует с водой, растворами кислот и щелочей. N_2O — сильный окислитель:



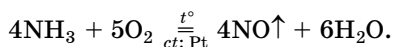
ОКСИД АЗОТА (II)

Оксид азота (II) NO имеет строение



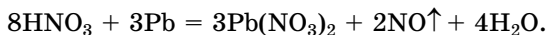
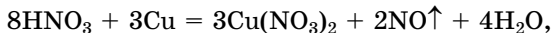
Электронное строение его молекулы в целом подобно N_2 , но один электрон азота находится на разрыхляющей $2p$ -орбитали. Валентная электронная пара кислорода находится в общем пользовании, поэтому кратность связи $\text{N}=\text{O}$ равна 2,5.

В промышленности его получают каталитическим окислением аммиака кислородом:



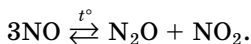
Этот оксид можно получить также синтезом из простых веществ (N_2 и O_2) при очень высоких температурах, например, в электрическом разряде.

В лаборатории оксид азота (II) получают действием азотной кислоты средней концентрации на Cu, Zn, Pb, например:

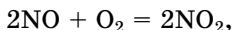


NO — бесцветный газ, мало растворим в воде. Он токсичен, так как связывается с гемоглобином крови.

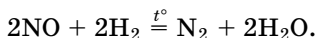
Это несолеобразующий оксид. Он не взаимодействует с H_2O и с разбавленными растворами кислот и щелочей. Он термически неустойчив и при повышенных температурах диспропорционирует:



Для оксида азота (II) характерна окислительно-восстановительная двойственность. Он легко окисляется кислородом воздуха до NO_2 :

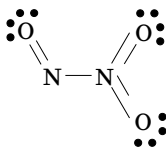


а также восстанавливается водородом до элементарного азота:



ОКСИД АЗОТА (III)

Оксид азота (III) N_2O_3 имеет плоское строение, где неспаренные валентные электроны двух атомов кислорода образуют дополнительную связь:



Он образуется в результате смешивания равных объемов NO_2 и NO при охлаждении (реакция компропорционирования):

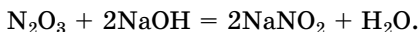
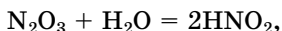


N_2O_3 можно получить также действием азотной кислоты на соли азотистой кислоты:



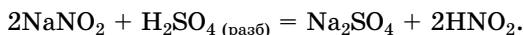
Оксид азота (III) — темно-синяя жидкость, уже при низких температурах разлагающаяся на NO_2 и NO .

N_2O_3 — солеобразующий оксид (азотистый ангидрид). С водой он реагирует, образуя азотистую кислоту, а со щелочами — ее соли (нитриты):



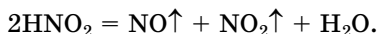
АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

HNO_2 образуется при действии на раствор какой-либо ее соли разбавленной серной кислотой:



Это слабая кислота, существующая только в разбавленных водных растворах.

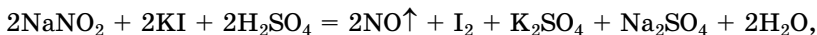
При нагревании или концентрировании раствора она разлагается по реакции



Так как степень окисления азота в азотистой кислоте +3, т. е. промежуточная между высшей и низшей, кислота проявляет окислительно-восстановительную двойственность: как окислитель восстанавливается, обычно до NO , как восстановитель окисляется до HNO_3 , например:

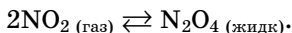


Соли азотистой кислоты — нитриты — более устойчивы и при обычных температурах не разлагаются. Аналогично кислоте они проявляют окислительно-восстановительную двойственность, например:

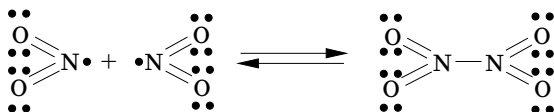


ОКСИД АЗОТА (IV)

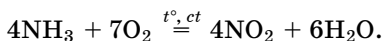
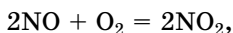
Оксид азота (IV) NO_2 при низкой температуре существует в виде димера N_2O_4 (тетраоксид диазота):



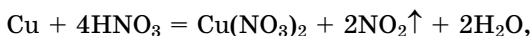
Молекула NO_2 нелинейная. Неспаренный электрон азота находится на связывающей орбитали, что и определяет склонность молекулы к димеризации:



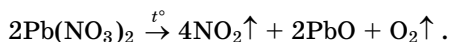
Получают NO_2 окислением NO на воздухе или каталитическим окислением аммиака в избытке кислорода:



В лаборатории NO_2 можно получить в результате реакций концентрированной азотной кислоты с металлами, например:

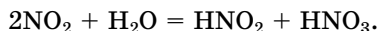


или термическим разложением некоторых нитратов, например:



NO_2 — бурый, ядовитый газ с характерным запахом, очень токсичный.

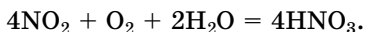
При растворении в воде NO_2 диспропорционирует с образованием азотной и азотистой кислот:



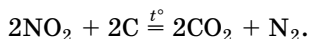
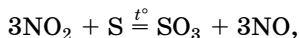
При взаимодействии оксида азота (IV) со щелочами образуются соли этих кислот — нитриты и нитраты, например:



В присутствии избытка кислорода NO_2 при растворении в воде превращается в азотную кислоту:

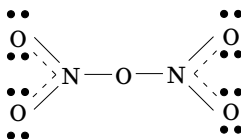


Оксид азота (IV) — сильный окислитель. Многие вещества (металлы, уголь, сера, фосфор) могут гореть в атмосфере NO_2 , давая высшие оксиды, например:

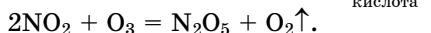
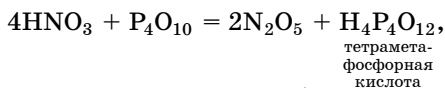


ОКСИД АЗОТА (V)

Оксид азота (V) N_2O_5 — пентаоксид диазота. Он имеет структуру



Его получают обезвоживанием азотной кислоты оксидом фосфора P_4O_{10} ($2\text{P}_2\text{O}_5$) или окислением NO_2 озоном:

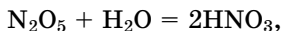


тетрамета-
фосфорная
кислота

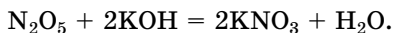
N_2O_5 — белое кристаллическое вещество. Это соединение неустойчивое, и при комнатной температуре оно самопроизвольно разлагается:



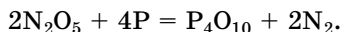
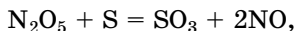
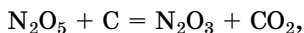
Оксид азота (V) — солеобразующий оксид (ангидрид азотной кислоты). При взаимодействии с водой он образует азотную кислоту:



а со щелочами — ее соли (нитраты), например:



N_2O_5 — очень сильный окислитель. Например, он окисляет уголь, серу, фосфор:

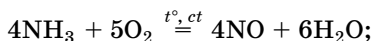


Многие органические вещества при соприкосновении с ним самовоспламеняются.

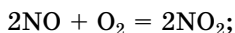
АЗОТНАЯ КИСЛОТА

В промышленности азотную кислоту HNO_3 получают в несколько стадий:

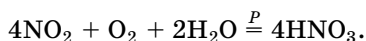
1) каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха при $750\text{--}900^\circ\text{C}$ (катализатор Pt):



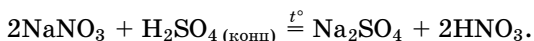
2) окисление оксида азота (II) до оксида азота (IV):



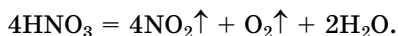
3) растворение NO_2 в воде в присутствии кислорода при повышенном давлении:



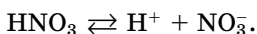
В лаборатории HNO_3 получают нагреванием нитрата натрия с концентрированной серной кислотой:



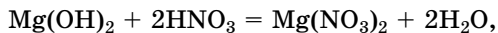
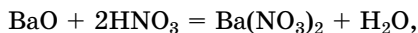
Безводная азотная кислота — бесцветная жидкость. На воздухе она «дымит», с водой смешивается в любых отношениях. Кислота термически неустойчива и при стоянии или нагревании разлагается:



HNO_3 — сильная одноосновная кислота, в водных растворах диссоциирует практически полностью:

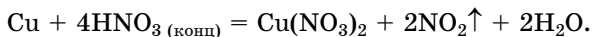


Как типичная кислота, она реагирует с оксидами металлов, с основаниями и с солями более слабых кислот, например:

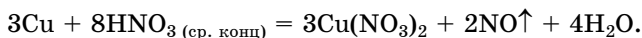


Азотная кислота — очень сильный окислитель. При взаимодействии ее с металлами водород, как правило, не выделяется, а в зависимости от концентрации HNO_3 , природы металла и температуры образуется смесь продуктов восстановления нитрат-аниона: NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 (NH_4NO_3).

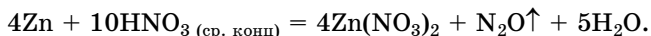
В этих реакциях действует следующее правило: чем выше концентрация HNO_3 , тем менее глубоко она восстанавливается. Так, в реакциях с концентрированной HNO_3 чаще всего выделяется NO_2 , например:



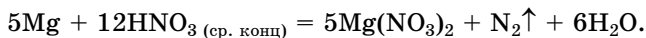
С кислотой средней концентрации и малоактивными металлами образуется NO , например:



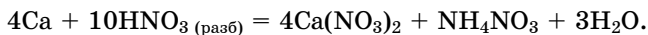
В случае более активных металлов выделяется N_2O , например:



В реакциях с еще более активными металлами возможно образование азота:

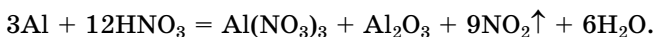


Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами (Ca , Zn , Mg , Al) с образованием аммиака в виде нитрата аммония, например:

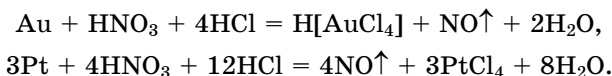


Некоторые металлы (Al , Fe , Co , Ni , Cr) концентрированная азотная кислота пассивирует вследствие образования малорас-

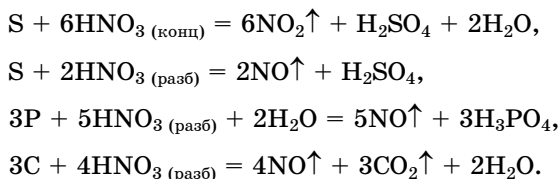
творимой оксидной пленки, предохраняющей металл от дальнейшего взаимодействия с кислотой, например:



Смесь азотной кислоты с концентрированной соляной в объемном отношении 1:3 называют царской водкой и используют для растворения золота и платины, например:



Азотная кислота окисляет также некоторые неметаллы (S, P, C):

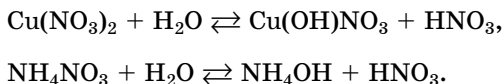


На многие органические вещества азотная кислота действует, замещая один или несколько атомов водорода в молекуле на нитрогруппу $-\text{NO}_2$. Этот процесс называется нитрованием. Он имеет большое значение в органической химии.

СОЛИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

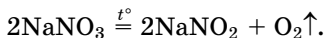
Нитраты — это кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Они образуются из оксидов, гидроксидов металлов или солей в соответствии с известными реакциями получения солей.

Нитраты, образованные слабыми основаниями NH_4OH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, и др., гидролизуются по катиону, поэтому их водные растворы имеют кислую реакцию среды, например:

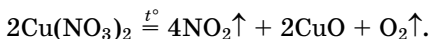


Соли азотной кислоты являются сильными окислителями. При нагревании все они разлагаются с выделением кислорода. Характер других продуктов разложения зависит от положения металла в ряду напряжений.

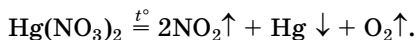
Если металл стоит левее магния, то реакция идет следующим образом:



Если он расположен между магнием и медью, то



Если стоит правее меди, то



Применение.

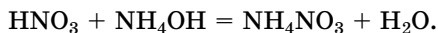
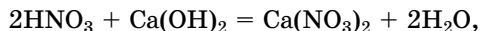
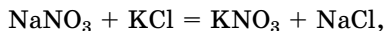
Азот является исходным сырьем для получения аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений. Из аммиака получают азотную кислоту, гидроксид аммония (нашатырный спирт), соли аммония и т. д. Нашатырный спирт (10% -ный раствор аммиака) применяют в медицине для вывода из обморочного состояния, так как он оказывает возбуждающее действие. Нитрат аммония, фосфат аммония и другие аммонийные соли используют в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Оксид азота (I) N_2O известен как «веселящий газ» и используется для анестезии в медицине.

NO в живых организмах может регулировать многие биологические процессы, в частности тонус сосудов. Он оказывает влияние на рост и развитие организмов, их память.

Азотная кислота применяется в производстве лекарственных и взрывчатых веществ, органических красителей, для изготовления целлюлозных лаков, киноплёнки. В больших количествах она используется в производстве азотных удобрений: нитрата натрия NaNO_3 (чилийской селитры), нитрата калия KNO_3 (калийной селитры), нитрата аммония NH_4NO_3 (аммиачной селитры), нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (кальциевой селитры).

Азотные удобрения получают путем обменных реакций:



Хорошим азотным удобрением является сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также аммонийные соли, насыщенные жидким ам-

миаком. К азотным удобрениям относятся также и некоторые органические азотсодержащие вещества, например мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Биологическая роль.

Азот — один из четырех важнейших биогенных элементов. Вместе с водородом, кислородом и углеродом он образует жизненно важные соединения — аминокислоты — структурные элементы белков.

Следует заметить, что микроорганизмы, главным образом азотфиксирующие бактерии, способны ассимилировать, т. е. поглощать азот воздуха, переводя его в сложные органические соединения. Тем не менее большинство организмов не могут непосредственно поглощать его из атмосферы. Они способны усваивать лишь азот, связанный с кислородом или водородом, т. е. переведенный в форму аммиака, ионов аммония, нитрат- или нитрит-анионов. В природе это происходит следующим образом. В результате отмирания живых организмов и их разложения азотные соединения превращаются в аммиак, который под влиянием живущих в почве бактерий окисляется до азотной кислоты, превращающейся в почве в нитраты.

Другой источник пополнения азотных соединений почвы — жизнедеятельность так называемых «клубеньковых» бактерий, способных усваивать атмосферный азот. Они перерабатывают его в азотные соединения, а растения, в свою очередь, превращают эти соединения в белки и другие сложные вещества. Таким образом в природе совершается непрерывный круговорот азота (цикл азота), имеющий жизненно важное значение.

В организме человека азот находится в составе биомолекул: аминов, амидов, аминокислот, азотистых оснований, липидов.

В виде сложных органических соединений — белков — азот входит в состав всех живых организмов. Превращения, которым подвергаются белки, и процессы, в которых они участвуют в клетках растений и животных, составляют основу всех жизненных процессов.

К белкам относятся все ферменты, ускоряющие в организмах разнообразные реакции обмена веществ, а также многие гормоны, регулирующие работу различных органов. Белковую природу имеют антитела, защищающие организм от инфекций, рецепторы, клеточные каналы и «насосы» и пр.

Белки — необходимая составная часть пищи человека, отсутствие или недостаток их в пище может привести к серьезным заболеваниям. В организме плотоядных животных, в том числе

человека, они появляются за счет потребляемых белковых веществ, имеющих в организмах травоядных животных и в растениях. В биосинтезе белков важна роль нуклеиновых кислот — производных фосфорной кислоты и азотистых оснований, осуществляющих передачу наследственной информации (ДНК, РНК).

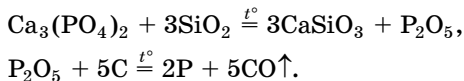
13.3. ФОСФОР

Фосфор имеет валентности 3 и 5. Степени окисления фосфора в его соединениях -3 , $+3$, $+5$.

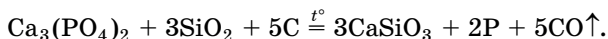
Содержание фосфора в земной коре — $0,08\%$ по массе. Основные природные соединения: фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. В свободном виде фосфор не встречается.

Получение.

В промышленности фосфор (белый) получают из фосфата кальция при нагревании его в смеси с песком и углем в электрической печи без доступа воздуха в соответствии со следующими реакциями:



Суммарная реакция:



Физические свойства.

Фосфор образует три аллотропные модификации: белый, красный и черный. Белый фосфор чрезвычайно активен: самовоспламеняется, на свету желтеет, затем краснеет. При 44°C он плавится, превращаясь в бесцветную жидкость. Этот фосфор имеет молекулярную формулу P_4 . Уже при комнатной температуре белый фосфор испаряется, а его пары окисляются. Энергия этих реакций частично переходит в световую, вследствие чего он светится в темноте.

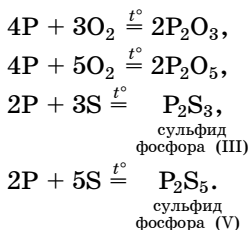
Белый фосфор ядовит. Смертельная доза для человека $0,15$ г. При ожогах горящим фосфором на коже остаются долго не заживающие раны.

Красный фосфор — полимерное вещество темно-вишневого цвета. Получают его при нагревании белого до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ под давлением и без доступа воздуха. В отличие от белого красный фосфор не самовоспламеняется, не светится в темноте и не ядовит.

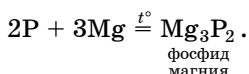
Черный фосфор получают нагреванием белого фосфора при 200°C и очень высоком давлении. Он тоже имеет полимерное строение, как и красный. Черный фосфор внешне похож на графит, жирный на ощупь, проводит электрический ток. В химическом отношении инертен. Это объясняется тем, что он имеет атомную решетку. Его кристаллы состоят из параллельных плоскостей, слабо связанных силами Ван-дер-Ваальса.

Химические свойства.

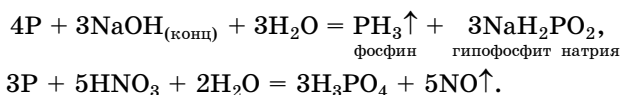
Как простое вещество фосфор проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Его восстановительные свойства обнаруживаются при взаимодействии с неметаллами-окислителями, например:



При взаимодействии с металлами фосфор проявляет окислительные свойства, например:



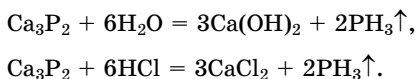
Фосфор взаимодействует со сложными веществами, например:



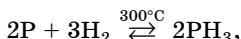
ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Из водородных соединений устойчивым является фосфин PH_3 — ядовитый газ с чесночным запахом. Он мало растворим в воде, воспламеняется на воздухе.

Получают фосфин действием воды или соляной кислоты на фосфиды активных металлов:

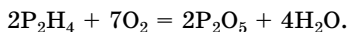


Его можно получить также по реакции

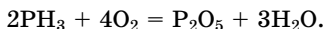


но она в значительной степени обратима.

В этой реакции наряду с фосфином часто образуется и P_2H_4 — дифосфин, воспламеняющийся на воздухе еще легче, чем PH_3 :

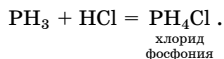


Фосфин — сильный восстановитель. Его горение на воздухе описывается следующей реакцией:



Фосфин проявляет основные свойства, но они выражены слабее, чем у аммиака. Водные растворы фосфина (PH_4OH) не имеют щелочной реакции.

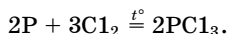
Фосфин может образовывать соли с сильными кислотами подобно солям аммония:



СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С ГАЛОГЕНАМИ

Фосфор реагирует со всеми галогенами. Наиболее изучены его соединения с хлором — три- и пентахлорид фосфора PCl_3 и PCl_5 .

Трихлорид фосфора получают, пропуская хлор над расплавленным фосфором:

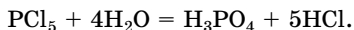
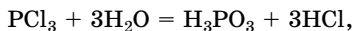


PCl_3 — бесцветная жидкость с резким запахом.

Пентахлорид фосфора — белая твердая кристаллическая масса. Его получают при пропускании хлора через трихлорид фосфора. PCl_5 легко диссоциирует с отщеплением хлора:

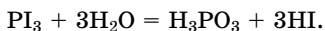
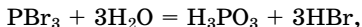


Хлориды фосфора неустойчивы в воде, где подвергаются гидролизу:



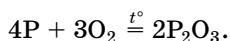
Хлориды фосфора используют в синтезе органических соединений.

Трибромид фосфора (PBr_3) и трийодид фосфора (PI_3) используются для получения бром- и иодоводорода:



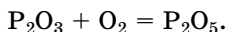
ОКСИД ФОСФОРА (III)

P_2O_3 — оксид фосфора (III), или фосфористый ангидрид, получают по реакции

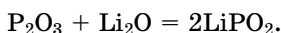
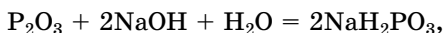


Он представляет собой воскообразную кристаллическую массу с температурой плавления $22,5^{\circ}\text{C}$, ядовит.

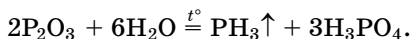
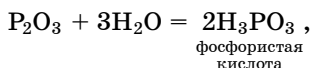
В реакциях проявляет свойства сильного восстановителя:



P_2O_3 — типичный кислотный оксид. Он реагирует с основаниями и основными оксидами, например:

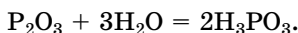


При взаимодействии оксида фосфора (III) с водой в зависимости от температуры идут реакции



ФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА

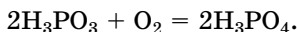
H_3PO_3 — ортофосфористая кислота. Это белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Получается при взаимодействии фосфористого ангидрида с водой:



Она обладает сильными восстановительными свойствами, что проявляется, например, в реакциях с катионами-окислителями:



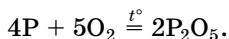
На воздухе она медленно окисляется:



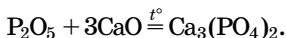
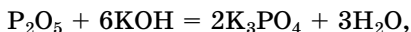
Фосфористая кислота, как двухосновная, дает два ряда солей: гидрофосфиты (Na_2HPO_3 , CaHPO_3) и дигидрофосфиты (NaH_2PO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$).

ОКСИД ФОСФОРА (V)

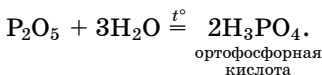
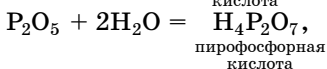
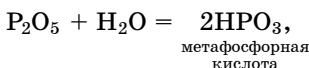
Оксид фосфора (V) P_2O_5 , или фосфорный ангидрид, получается в реакции фосфора с избытком кислорода:



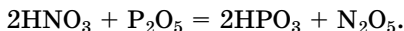
P_2O_5 — белый гигроскопичный порошок. Он проявляет все свойства кислотных оксидов, взаимодействуя с основаниями и основными оксидами, например:



При взаимодействии с водой в зависимости от числа ее молей, приходящихся на 1 моль фосфорного ангидрида, могут получиться три разных кислоты:



Способность P_2O_5 энергично взаимодействовать с водой позволяет его использовать как осушитель различных веществ и водоотнимающее средство, например:

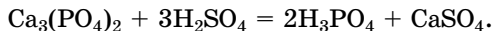


ФОСФОРНЫЕ КИСЛОТЫ

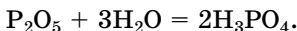
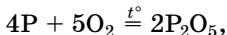
На практике известны метафосфорная кислота HPO_3 , ортофосфорная кислота H_3PO_4 и пирофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Более распространена ортофосфорная кислота. Ее соли встречаются в природе.

В промышленности ортофосфорную кислоту получают различными способами.

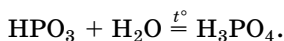
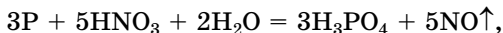
Экстракционный способ основан на взаимодействии солей ортофосфорной кислоты с серной кислотой:



В основе термического способа лежат следующие реакции:



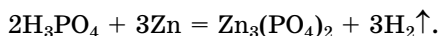
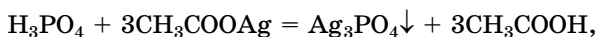
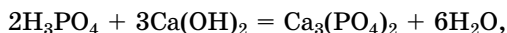
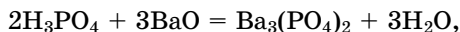
В лаборатории ортофосфорную кислоту можно получить в соответствии со следующими реакциями:



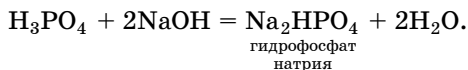
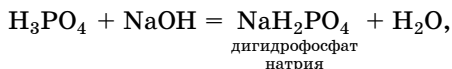
Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, плавящиеся при 42°C. Кислота нелетуча, хорошо растворима в воде.

H_3PO_4 — кислота средней силы. В водном растворе она диссоциирует в три ступени, образуя дигидро-анионы H_2PO_4^- , гидро-анионы HPO_4^{2-} , и фосфат-анионы PO_4^{3-} .

Ортофосфорная кислота проявляет типичные свойства кислот, реагируя с основными оксидами, основаниями, солями и металлами, например:



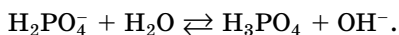
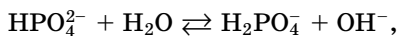
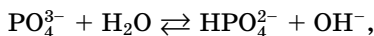
Как трехосновная кислота она образует, кроме средних, кислые соли:



СОЛИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Из средних солей растворимы только соли щелочных металлов и аммония. Все дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде, CaHPO_4 — мало растворим.

Все ортофосфаты проявляют типичные свойства солей. Так, они подвергаются гидролизу с образованием щелочной среды. Например, гидролиз фосфата натрия наиболее сильно протекает по первой ступени и слабее — по второй. При определенных условиях (разбавление и нагревание) он протекает по третьей ступени с образованием кислой среды, так как образуется кислота средней силы:



Наибольшее значение имеют соли, использующиеся в качестве удобрений.

Применение.

Белый фосфор используется главным образом в качестве боевого зажигательного и дымообразующего вещества, а также для получения красного фосфора, который необходим в спичечной промышленности.

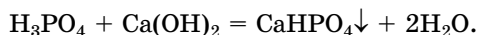
Наибольшее применение находят соли фосфорной кислоты, которые используют в качестве удобрений. Так, из фосфорита получают простой суперфосфат по реакции



Полезная часть суперфосфата — дигидрофосфат кальция — хорошо усваивается растениями. Сульфат кальция является балластом, поэтому выгоднее получать двойной суперфосфат по реакции:

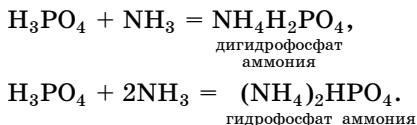


Кроме суперфосфата хорошим фосфорным удобрением для кислых почв является преципитат. Его получают нейтрализацией фосфорной кислоты гашеной известью:



Гидрофосфат кальция мало растворим в воде, но хорошо растворяется в почвенных кислотах.

Кислые соли аммония, также применяемые в качестве удобрений и содержащие два питательных элемента — азот и фосфор, получают в соответствии с реакциями

**Биологическая роль.**

Фосфор является составной частью нуклеиновых кислот, входит в состав некоторых ферментов, витаминов, липидов, макроэргов (АТФ, АДФ, АМФ). Последние как источники энергии принимают участие в клеточной деятельности, мышечных сокращениях, биохимических реакциях. Фосфор нужен и для построения мышечной и костной ткани ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). У животных и

человека в костях сосредоточено до 90% фосфора, в мышцах — до 10%, в нервной ткани около 1% (в виде неорганических и органических соединений).

В мышцах, печени, мозге и других органах фосфор находится в виде фосфатидов и фосфорных эфиров.

Академик А. Е. Ферсман назвал фосфор элементом жизни и мысли. Людям, занимающимся умственным трудом, необходимо употреблять повышенное количество фосфора, чтобы не допустить истощения нервных клеток. Наибольшее его содержание в плодах бобовых и рыбе. При этом в пище соотношение кальция к фосфору должно быть 2:1, чтобы последний не удалялся из организма.

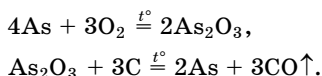
13.4. МЫШЬЯК

Мышьяк встречается в природе в относительно небольшом количестве, главным образом, в виде сернистых минералов — реальгара As_4S_4 , аурипигмента As_2S_3 , а также в виде примеси в рудах разных металлов.

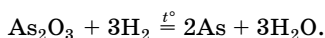
В соединениях степени окисления мышьяка -3 , $+3$, $+5$. Валентность может быть равна 3 и 5.

Получение.

Обычно мышьяк получают из мышьяковистого колчедана FeAsS . При нагревании его на воздухе образуется оксид мышьяка (III), который далее восстанавливают углем до свободного мышьяка:



В качестве восстановителя можно также использовать водород:

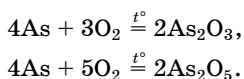


Физические свойства.

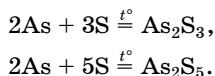
Мышьяк существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Наиболее устойчив металлический, или серый, мышьяк. Он имеет металлический блеск, тепло- и электропроводен, в воде нерастворим.

Химические свойства.

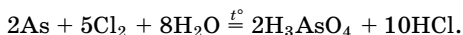
Мышьяк проявляет окислительно-восстановительную двойственность. Как восстановитель на воздухе при комнатной температуре он медленно окисляется, а при сильном нагревании сгорает, образуя оксиды:



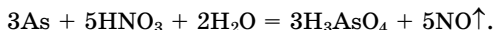
Аналогично он может соединяться с серой, образуя сульфиды:



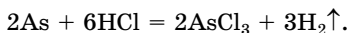
При высокой температуре мышьяк непосредственно взаимодействует со многими окислителями, причем сильные, как правило, переводят его в мышьяковую кислоту, например:



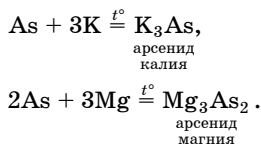
Азотная кислота и царская водка также окисляют его до мышьяковой кислоты, например:



Как металл, мышьяк реагирует с кислотами, например с соляной:

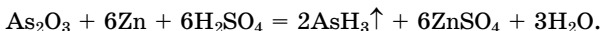


Как окислитель, мышьяк при нагревании соединяется с некоторыми металлами, например:

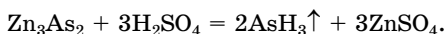


ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЫШЬЯКА (АРСИН)

С водородом мышьяк непосредственно не взаимодействует, но его водородное соединение AsH_3 — мышьяковистый водород, или арсин, образуется при восстановлении соединений мышьяка (III) водородом в момент выделения:

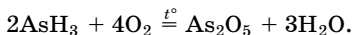


Арсин можно также получить при взаимодействии арсенидов с кислотами:



Арсин — бесцветный ядовитый газ с резким неприятным запахом. Он хорошо растворим в воде, но химически с ней не взаимодействует.

В окислительно-восстановительных реакциях арсин является восстановителем, так как мышьяк находится в низшей степени окисления — 3. Например, он горит на воздухе:

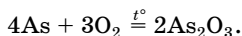


Арсин неустойчив, при нагревании легко разлагается на водород и мышьяк:



СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА (III)

As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид) образуется при сгорании мышьяка на воздухе:

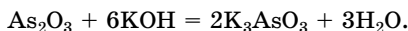


Он довольно плохо растворим в воде.

Оксиду мышьяка (III) As_2O_3 отвечают слабые ортомышьяковистая H_3AsO_3 и метамышьяковистая HAsO_2 кислоты, причем в водных растворах существует равновесие:



При действии щелочей на As_2O_3 получаются соли мышьяковистой кислоты — арсениты:



Соединения мышьяка (III) проявляют восстановительные свойства. В результате их окисления получаются соединения мышьяка (V), например:



СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА (V)

As_2O_5 (мышьяковый ангидрид) можно получить, кроме синтеза из простых веществ, при нагревании ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 :



Саму ортомышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают окислением As_2O_3 азотной кислотой:



При обычных условиях это твердое вещество, хорошо растворимое в воде.

Являясь трехосновной, мышьяковая кислота образует средние и кислые соли, например арсенат натрия Na_3AsO_4 , гидроарсенат натрия Na_2HAsO_4 , дигидроарсенат натрия NaH_2AsO_4 .

В кислой среде мышьяковая кислота и ее соли проявляют окислительные свойства, например:



Применение.

Применение мышьяка и его соединений ограничено из-за их ядовитости. Однако в состав некоторых лекарственных препаратов входят неорганические и органические соединения мышьяка. Например, 1%-ный раствор $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используют при нервных расстройствах и легких формах малокровия.

В сельском хозяйстве соединения мышьяка используют в качестве инсектицидов, т. е. средств уничтожения вредных насекомых.

Биологическая роль.

По содержанию в организме ($10^{-6}\%$) мышьяк относится к микроэлементам. Он находится в печени, почках, селезенке, легких, костях и волосах. Больше всего его в мышцах и мозговой ткани, но биологическая роль его не вполне ясна. Однако известно, что он способен связываться с серосодержащими лигандами, в частности, он может накапливаться в щитовидной железе, вызывая эндемический зоб.

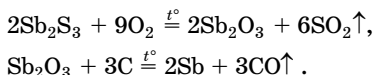
13.5. СУРЬМА

Сурьма встречается в природе в соединении с серой, например в виде сурьмяного блеска, или антимонита, Sb_2S_3 , а также как примесный элемент в рудах других металлов.

В соединениях сурьма имеет степени окисления -3 , $+3$, $+5$. Валентность может быть 3 и 5.

Получение.

При прокаливании на воздухе сурьмяный блеск превращается в оксид сурьмы Sb_2O_3 , из которого сурьма получается восстановлением углем:

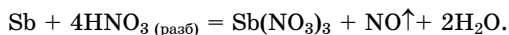


Физические свойства.

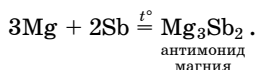
Сурьма — серебристо-серый хрупкий металл, обладающий небольшой тепло- и электропроводностью.

Химические свойства.

В химическом отношении сурьма малоактивна. Из кислот она взаимодействует лишь с HNO_3 , например:

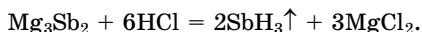


При взаимодействии сурьмы с активными металлами образуются антимониды, например:



ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ СУРЬМЫ (СТИБИН)

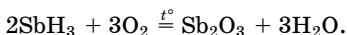
При действии на антимониды соляной кислотой получается сурьмянистый водород (стибин):



SbH_3 — бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом, хорошо растворим в воде, но химически с ней не взаимодействует. При нагревании он легко разлагается:

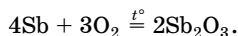


Являясь соединением Sb^{3-} , стибин проявляет свойства восстановителя, например, на воздухе он сгорает с образованием оксида сурьмы (III) и воды:

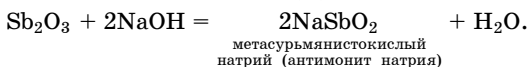
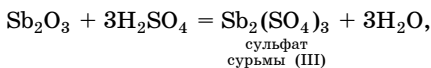


СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ (III)

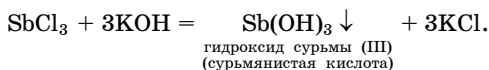
Sb_2O_3 (сурьмянистый ангидрид) получается при нагревании сурьмы в кислороде:



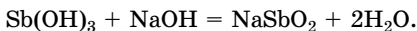
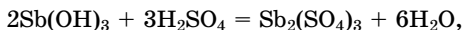
Он является амфотерным оксидом (с преобладанием основных свойств). Это видно из следующих реакций:



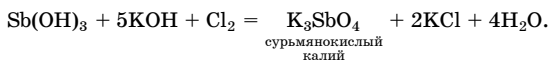
С водой Sb_2O_3 не взаимодействует. Соответствующий гидроксид образуется при действии щелочи на растворимые соли Sb (III):



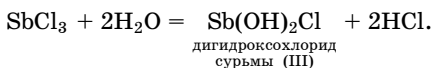
$\text{Sb}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами и реагирует как с кислотами, так и с избытком щелочей, например:



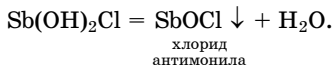
Сурьмянистая кислота сильным восстановителем не является, но окисление ее в щелочной среде идет довольно легко, например:



Соли сурьмы (III), как соли слабого основания, в водном растворе подвергаются гидролизу с образованием основных солей:



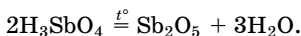
Образующаяся основная соль $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ неустойчива и разлагается с отщеплением молекулы воды:



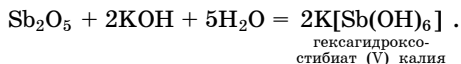
Радикал антимонил SbO^- выступает здесь в качестве одновалентного катиона.

СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ (V)

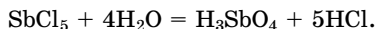
Sb_2O_5 (сурьмяный ангидрид) получается при прокаливании сурьмяной кислоты:



Он является кислотным оксидом и растворяется в щелочах, например:



С водой оксид сурьмы (V) не реагирует. Сурьмяную кислоту можно получить из хлорида сурьмы (V), который легко разлагается водой:



Сурьмяная кислота является слабой и существует только в водном растворе. Ее окислительные свойства проявляются в кислой среде, например:



Соли сурьмяной кислоты называются антимонатами, например K_3SbO_4 — сурьмянокислый калий, или антимонат калия.

Применение.

Сурьму вводят в некоторые сплавы для придания твердости. Ее сплавы со свинцом (и оловом) используют для получения типографского шрифта, пластин аккумуляторов, труб.

Некоторые антимониды, обладающие полупроводниковыми свойствами, используют в электронике, а сульфиды сурьмы — в производстве спичек и в резиновой промышленности.

Биологическая роль.

По содержанию в организме человека ($10^{-6}\%$) сурьма относится к микроэлементам, но ее функции пока окончательно не ясны, упоминается аналогия ее с мышьяком при попадании в организм. Соединения сурьмы в большинстве токсичны.

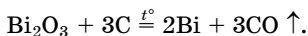
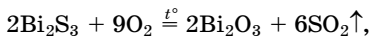
13.6. ВИСМУТ

В природе висмут встречается как в свободном состоянии, так и в виде соединений — висмутовой охры Bi_2O_3 и висмутового блеска Bi_2S_3 . Его примеси часто содержатся в рудах различных металлов.

Характерные степени окисления висмута -3 , $+3$, $+5$. Валентность может быть 3 и 5.

Получение.

Висмут получают сначала обжигом его природных сернистых соединений на воздухе и далее восстановлением образующихся кислородных соединений углем:

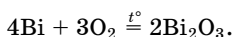


Физические свойства.

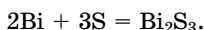
Висмут — блестящий розовато-белый хрупкий металл. Он довольно хорошо проводит электрический ток и тепло.

Химические свойства.

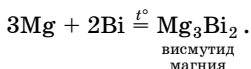
Висмут может быть и окислителем, и восстановителем. На воздухе при комнатной температуре висмут не окисляется, но при нагревании сгорает, образуя оксид висмута (III):



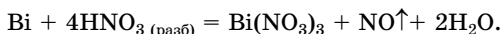
При сплавлении с серой висмут образует сульфид висмута (III):



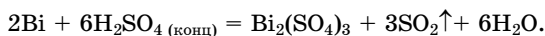
С сильными восстановителями висмут проявляет окислительные свойства, например:



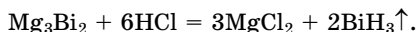
Как металл, висмут растворяется в кислотах. Например, разбавленная азотная кислота взаимодействует с ним по реакции



Концентрированные кислоты-окислители взаимодействуют с ним с образованием солей трехвалентного или пятивалентного висмута, например:



В реакции висмутидов с кислотами образуется газ висмутин BiH_3 :



Он нестойк и разлагается при комнатной температуре:

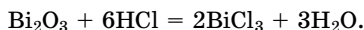


СОЕДИНЕНИЯ ВИСМУТА (III)

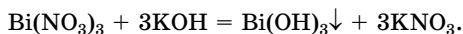
Оксид Bi_2O_3 образуется при прокаливании висмута на воздухе, а также при разложении гидроксида висмута (III):



Bi_2O_3 имеет основной характер и растворяется в кислотах с образованием солей висмута (III), например:



В воде Bi_2O_3 нерастворим, однако ему соответствует основание, которое может быть получено при действии щелочей на растворимые соли висмута:



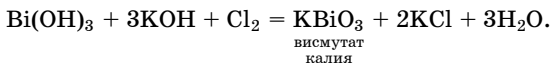
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ — слабое основание, поэтому соли висмута (III) легко подвергаются гидролизу, образуя основные соли, состав которых зависит от условий. Так, при гидролизе нитрата висмута (III) образуется соль состава BiONO_3 :



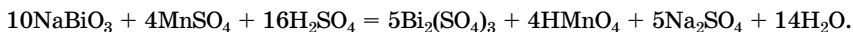
Здесь радикал $\text{BiO}-$ висмутил играет роль одновалентного катиона.

СОЕДИНЕНИЯ ВИСМУТА (V)

При действии сильных окислителей на соединения висмута (III) можно получить соединения висмута (V), например:



Висмутаты являются очень сильными окислителями, например в кислой среде они окисляют Mn^{2+} до Mn^{7+} :



Применение.

С некоторыми металлами висмут образует легкоплавкие сплавы, которые используются как припои. Соединения висмута (III) применяются в медицине и ветеринарии, в частности его основной нитрат.

Биологическая роль.

По содержанию в организме человека ($10^{-6}\%$) висмут относится к микроэлементам, но физиологическая и биологическая роль его до конца не выяснена. Вместе с тем известно, что, попадая в организм, он способен связываться с аминсодержащими лигандами.

14. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VB

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы VB-подгруппы Периодической системы — это металлы ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta). В эту же подгруппу следует включить и трансурановый элемент № 105 — дубний (Db).

У этих элементов на внешнем энергетическом уровне один или два электрона, поэтому они проявляют восстановительные свойства.

Возможные степени окисления +2, +3, +4, +5, причем последняя наиболее характерна. Следует отметить, что соединения

Т а б л и ц а 14.1

Основные характеристики элементов VB-подгруппы

Характеристика	V	Nb	Ta
Валентные электроны	$3d^34s^2$	$4d^45s^1$	$5d^36s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +4, +5	+2, +3, +4, +5
Относительная атомная масса	50,942	92,906	180,948
Радиус атома, нм	0,134	0,145	0,146
Энергия ионизации, кДж/моль	650,3	664	761
Относительная электроотрицательность	1,9	1,7	1,6
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{э}^{2+}/\text{э}}^0$, В	-1,175	-1,10*	?
Плотность, г/см ³	5,96	8,57	16,6
Температура плавления, °C	1900	2470	3000
Температура кипения, °C	3400	4760	5500

* $E_{\text{э}^{3+}/\text{э}}^0$.

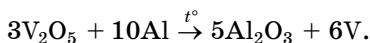
элементов в высшей степени окисления являются активными окислителями, при этом в ряду ванадий (V), ниобий (V), тантал (V) окислительная способность снижается (см. табл. 14.1).

14.2. ВАНАДИЙ

Соединения ванадия довольно широко распространены в природе, но он распылен и не образует больших скоплений. Источником получения ванадия служат железные и полиметаллические руды.

Получение.

Получить ванадий можно методом алюминотермии из его оксида:



Часто для этой цели используется металлический кальций.

Физические свойства.

Ванадий — серебристо-серый металл с металлическим блеском, твердый, тугоплавкий.

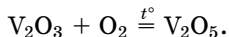
Химические свойства.

Ванадий химически устойчив по отношению к воде и к растворам щелочей. Он растворяется только в плавиковой кислоте HF или в кислотах-окислителях, например в HNO₃:

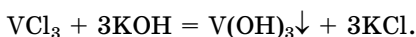


СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ

Оксид ванадия (III) V₂O₃ — черный кристаллический тугоплавкий порошок, проводящий электрический ток. Он обладает основными свойствами. При нагревании в присутствии кислорода он сгорает, образуя оксид ванадия (V):

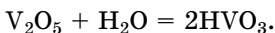


Гидроксид ванадия V(OH)₃ образуется при взаимодействии растворов солей ванадия (III) со щелочами:



V(OH)₃ обладает основными свойствами.

Высший оксид ванадия V₂O₅ имеет кислотный характер, ему соответствует ванадиевая кислота HVO₃. Ее получают по реакции



Применение.

Ванадий используется в основном в качестве добавки к сталям. Ванадиевый ангидрид и ванадаты применяются в химической промышленности в качестве катализаторов при контактном способе получения серной кислоты и в некоторых органических синтезах. Соединения ванадия используются также в фотографии, медицине.

Биологическая роль.

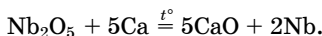
Ванадий необходим для роста и развития некоторых бактерий и служит стимулятором процесса фотосинтеза в зеленых водорослях. Он входит в состав фермента одного из важнейших азотфиксирующих микроорганизмов почвы, восстанавливающего молекулярный азот до аммиака.

14.3. НИОБИЙ

Ниобий встречается в виде минерала колумбита $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$.

Получение.

Ниобий можно получить методом металлотермии из его оксида, например:



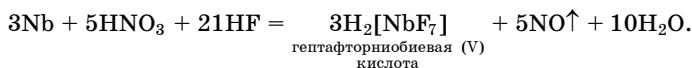
Физические свойства.

Ниобий — тугоплавкий металл, твердый, но не хрупкий. Он хорошо поддается механической обработке.

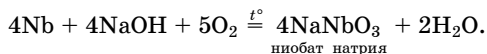
Химические свойства.

Ниобий устойчив во многих агрессивных средах. На него не действуют соляная, серная, азотная кислоты и царская водка, так как на поверхности образуется тонкая, но очень прочная и химически стойкая оксидная пленка.

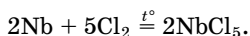
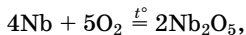
Ниобий растворяется в HF в присутствии сильных окислителей, например:



Растворы щелочей при обычной температуре на ниобий практически не действуют, но в расплавленных щелочах в присутствии кислорода он растворяется с образованием солей ниобиевой кислоты, например:



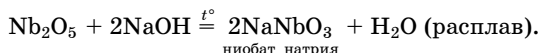
В виде порошка при нагревании он взаимодействует с кислородом и хлором:



СОЕДИНЕНИЯ НИОБИЯ

Низший оксид Nb_2O_3 обладает основными свойствами, высший — Nb_2O_5 — имеет кислотный характер, ему соответствует ниобиевая кислота HNbO_3 .

Nb_2O_5 в воде нерастворим. Соли его образуются при сплавлении оксида со щелочами:



Применение.

Ниобий — один из основных компонентов многих жаропрочных и коррозионностойких сплавов. Ниобий вводят также в нержавеющие стали.

Ниобий в организме не обнаружен и биологическая роль его пока неизвестна.

14.4. ТАНТАЛ

В природе тантал встречается в виде минерала танталита $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$.

Получение.

Тантал получается методом металлотермии из его оксида (аналогично ванадию и ниобию).

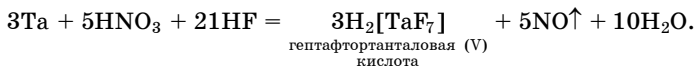
Физические свойства.

Тантал — твердый тугоплавкий металл серебристо-серого цвета.

Химические свойства.

Тантал устойчив в агрессивных средах. Соляная, серная, азотная кислоты на него не действуют. Царская водка его тоже не растворяет вследствие образования на его поверхности химически стойкой оксидной пленки.

Тантал растворяется только в HF в присутствии сильных окислителей, например:



Тантал растворяется также в расплавленных щелочах в присутствии кислорода, а в виде порошка при нагревании взаимодействует с кислородом и хлором (реакции аналогичны ниобию — см. п. 14.3).

СОЕДИНЕНИЯ ТАНТАЛА

Низший оксид Ta_2O_3 обладает основными свойствами, высший — Ta_2O_5 — кислотными, ему соответствует танталовая кислота HTaO_3 .

Ta_2O_5 нерастворим в воде. Соответствующие соли образуются при сплавлении этого оксида со щелочами или основными оксидами. Сам оксид тантала (V) и его производные являются окислителями.

Применение.

Наиболее важная область применения тантала — электронная техника и машиностроение.

В организме он пока не обнаружен. Благодаря тому, что тантал не взаимодействует с живыми тканями организма человека и не вредит им, он применяется в хирургии для скрепления костей при переломах.

15. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIA

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам VIA-подгруппы Периодической системы относятся неметаллы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), а также радиоактивный металл полоний (Po). Кислород, сера,

Т а б л и ц а 15.1

Основные характеристики элементов VIA-подгруппы

Характеристика	O	S	Se	Te	Po
Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Степени окисления в соединениях	-2, -1, +2	-2, -1, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6
Относительная атомная масса, а.е.м.	15,9994	32,064	78,96	127,60	(210)
Радиус атома, нм	0,073	0,104	0,117	0,137	(0,167)
Энергия ионизации, кДж/моль	1313	999,6	941	869,2	812
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	141,5	200,4	194,9	190,2	127
Относительная электроотрицательность	3,44	2,58	2,55	2,10	2,00
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E^0_{O_2/O^{2-}}$, В	1,229*	-0,45	-0,67	-1,14	-1,4
Плотность, г/см ³	1,13 (жидк. **)	2,07 (ромб.)	4,79	6,24	9,32
Температура плавления, °C	-218,8	112,8	217,0	450	254
Температура кипения, °C	-183,0	444,6	685,1	990,0	962

* $E^0_{O_2/2H_2O}$;

** при -218,8°C.

селен, теллур объединяются общим названием халькогены, что означает «образующие руды».

Атомы всех элементов содержат по 6 электронов на внешнем уровне: 2 на *s*- и 4 на *p*-подуровне, из них два электрона на *p*-подуровне не спарены. Общая формула внешнего слоя — ns^2np^4 (см. табл. 15.1).

Особенность электронного строения атома кислорода состоит в том, что у него отсутствует внешний *d*-подуровень. Поэтому валентность кислорода может быть равна двум (за счет двух неспаренных электронов) или трем (дополнительная связь по донорно-акцепторному механизму), например в комплексах, где лигандами являются OH^- , H_2O .

У остальных элементов — серы, селена, теллура — на внешнем уровне атома имеется свободный *d*-подуровень и в возбужденном состоянии происходит переход *p*- и *s*-электронов на *d*-подуровень, поэтому они могут проявлять, кроме общей валентности 2, также валентности 4 и 6.

Все неметаллы VIA-подгруппы в соединениях с металлами и водородом проявляют степень окисления -2 . В соединениях с кислородом и другими неметаллами сера, селен и теллур могут иметь степень окисления $+4$ или $+6$. Кислород, уступающий только фтору по электроотрицательности, имеет во фториде кислорода OF_2 степень окисления $+2$. В пероксидах (H_2O_2 , Na_2O_2 и др.) кислород имеет степень окисления -1 .

С увеличением порядкового номера сверху вниз в подгруппе наблюдается увеличение радиуса атома, уменьшение электроотрицательности, неметалличности и окислительной активности простых веществ (см. табл. 15.1). При этом растет восстановительная активность отрицательных ионов.

Халькогены не растворяются в разбавленной соляной и серной кислотах. Азотная кислота при нагревании окисляет серу до серной кислоты, а селен и теллур — до селенистой H_2SeO_3 и теллуристой H_2TeO_3 .

Соединения элементов с водородом — гидриды — в водных растворах проявляют, как правило, слабые кислотные свойства. При переходе от воды к теллуrowодороду диссоциация гидридов усиливается. Это объясняется увеличением радиуса аниона. Кроме того, полярные молекулы воды склонны к ассоциации с образованием водородных связей, что обеспечивает ее особые свойства. В частности, летучесть гидридов увеличивается при переходе от воды к сероводороду, но далее уменьшается у селено- и теллуrowодорода. Прочность связи в гидридах уменьшается от H_2O к H_2Te .

Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов — ЭO_2 , ЭO_3 и соответствующие им кислоты. Кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_3$, в которых эти элементы проявляют степень окисления +4, неустойчивы. В окислительно-восстановительных реакциях они и их соли проявляют двойственность.

Кислоты, где степень окисления элемента равна +6, более устойчивы. В реакциях они ведут себя только как окислители. Их окислительная активность увеличивается при переходе от серной кислоты H_2SO_4 к теллуровой H_2TeO_4 . По силе селеновая кислота (H_2SeO_4) сильнее серной (H_2SO_4), а теллуровая ($\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) слабее.

15.2. КИСЛОРОД

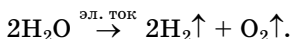
Кислород в природе содержится в виде трех стабильных изотопов, % масс.: $^{16}_8\text{O}$ — 99,759; $^{17}_8\text{O}$ — 0,037; $^{18}_8\text{O}$ — 0,204. Еще пять радиоактивных изотопов получены искусственно.

Кислород, как простое вещество, образует в природе две аллотропные модификации: кислород O_2 и озон O_3 .

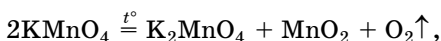
Кислород — самый распространенный элемент на Земле. В воздухе его 20,9% по объему. Он составляет химически активную часть атмосферы. Его суммарное содержание в литосфере и атмосфере составляет 47,2% по массе. Ему принадлежит особая роль на планете, например, он образует соединения с большинством химических элементов. Земная кора почти целиком состоит из соединений кислорода (атомы кислорода составляют 55% от общего числа атомов всех элементов в литосфере), а органические кислородсодержащие вещества (белки, жиры, углеводы) составляют основу любого организма.

Получение.

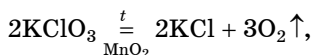
В промышленности кислород получают из воздуха, который сначала сжижают, а затем подвергают ректификации (дробной перегонке) в специальных установках. Более чистый кислород в технике получают электролизом воды с добавлением щелочи:



В лаборатории кислород можно получить термическим разложением солей кислородсодержащих кислот — сильных окислителей, например перманганата калия:



хлората калия (бертолетовой соли):



или нитрата натрия:



Физические свойства.

Кислород — газ без цвета, запаха и вкуса, немного тяжелее воздуха (плотность кислорода 0,00143 г/мл, воздуха — 0,00129 г/мл). При обычном давлении и температуре -183°C он сжижается (в толстых слоях имеет голубоватую окраску), а при $-218,8^\circ\text{C}$ затвердевает в снегообразную массу. В воде малорастворим. Так, в 1 л воды растворяется 31 мл кислорода при 20°C .

Молекула кислорода обладает необычным строением. Прежнее представление о структуре $\ddot{\text{O}} = \ddot{\text{O}}$ с двойной связью опровергается спектроскопическими и магнитными исследованиями, показывающими наличие двух неспаренных электронов. Структуру его молекулы можно изобразить в виде бирадикала, где каждый атом кислорода имеет неспаренный электрон:



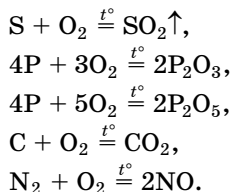
Это обуславливает его высокую активность.

Химические свойства.

Кислород — сильный окислитель. Он образует соединения почти со всеми элементами — металлами и неметаллами, кроме галогенов (исключение — фтор), гелия, неона, аргона, золота и платины. Многие простые соединения окисляются на воздухе, а в чистом кислороде горят, выделяя большое количество энергии.

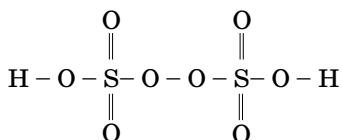
С водородом при обычных температурах кислород реагирует крайне медленно, но под влиянием внешней энергии (электрическая искра, тепло) эта реакция идет со взрывом с образованием воды.

С другими неметаллами кислород образует оксиды, например:

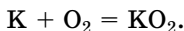
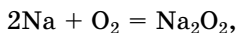
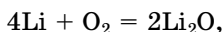


Со щелочными металлами (кроме лития) кислород образует ряд соединений. Оксиды Na_2O , K_2O , BaO содержат катионы металла и анионы O^{2-} , пероксиды Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2 — перекисный анион O_2^{2-} , супероксиды NaO_2 , KO_2 — парамагнитный анион O_2^- , а озониды NaO_3 , KO_3 , RbO_3 , CsO_3 — парамагнитный анион O_3^- .

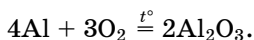
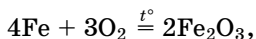
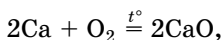
Атомы кислорода могут образовывать цепочки $-\text{O}-\text{O}-$, входящие в состав пероксидов, например пероксида водорода H_2O_2 : $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$; пероксидов кислот, например в пероксодвухсерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



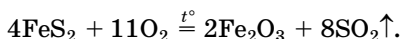
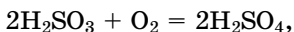
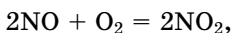
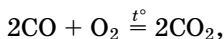
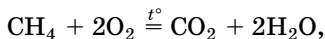
Многие металлы реагируют с кислородом при комнатной температуре, например:



С другими металлами эта реакция идет при нагревании, например:



Кислород окисляет сложные соединения, например:



Применение.

Кислород (99–99,5% об.) используется в процессах газопламенной обработки металлов, при сварке, резке, поверхностной закалке. Его применяют для дыхания в авиации, на подводных судах, космических аппаратах, в медицине (кислородная маска).

Технический кислород (90–98%) применяют в химической промышленности для получения искусственного жидкого топлива, смазочных масел, азотной и серной кислот, соды, метанола, пероксидов металлов и других химических продуктов.

Жидкий кислород как компонент топлива используется в авиационной и ракетной технике.

Биологическая роль.

Биологическое значение кислорода огромно. Это макроэлемент, т. е. один из основных структурообразующих элементов биомолекул.

Он необходим для дыхания. Без кислорода могут существовать только низшие живые организмы (дрожжи, некоторые бактерии), способные к анаэробному дыханию. Теплокровные животные погибают без кислорода в течение нескольких минут. Как животные, так и растения при дыхании поглощают атмосферный кислород, а выделяют углекислый газ. В процессах окисления органических молекул в организме, как и при горении, происходит значительное выделение энергии, необходимой для жизнедеятельности. Но у зеленых растений на свету происходит обратный процесс — ассимиляция, при которой поглощается оксид углерода (IV), а выделяется кислород (фотосинтез). Так происходит круговорот кислорода в природе, в результате которого поддерживается его постоянное содержание в атмосфере.

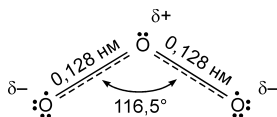
У высших животных кислород, проникая в кровь, соединяется с гемоглобином и образует легко диссоциирующее соединение — оксигемоглобин. В капиллярах он диссоциирует на гемоглобин и кислород, который через стенки капилляров диффундирует в ткани и участвует как окислитель в процессах синтеза и распада органических веществ.

Кислород — участник окислительно-восстановительных процессов, происходящих в почве и обуславливающих ее плодородие (минерализация — это гниение, окисление и деструкция растительных и животных остатков).

15.2.1. ОЗОН

Простое вещество озон — аллотропная модификация кислорода. В отличие от двухатомной молекулы кислорода (O_2), молекула озона трехатомная (O_3).

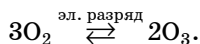
Исследованиями установлено, что в молекуле озона три атома кислорода образуют равнобедренный треугольник:



Валентные орбитали центрального атома кислорода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Связи его с двумя крайними атомами кислорода — полуторные, длиной 0,128 нм.

Получение.

Озон получают при действии тихого электрического разряда на сухой газообразный кислород (в озонаторах):



В природе озон образуется при электрических разрядах в воздухе, при окислении органических, особенно смолистых веществ, а также при действии ультрафиолетовых лучей на кислород. Поэтому примеси озона в воздухе дают ощущение приятной свежести после грозы, так же в воздухе сосновых лесов и морского побережья.

Физические свойства.

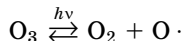
Озон — газ с характерным запахом свежести, в полтора раза тяжелее воздуха. При температуре -112°C он превращается в синюю жидкость, а при температуре $-192,7^\circ\text{C}$ — в темно-фиолетовые кристаллы.

В воде он растворяется лучше, чем кислород (в 100 объемах воды при 0°C растворяется до 49 объемов озона).

В конденсированном состоянии озон взрывается при ударе.

Химические свойства.

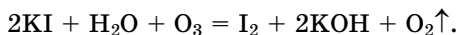
Озон — один из наиболее сильных окислителей. Его активность обусловлена нестойкостью молекулы, которая легко распадается даже при обычной температуре с отщеплением атомарного кислорода:



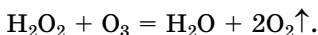
Атомарный кислород ($\text{O} \cdot$) значительно активнее молекулярного кислорода (O_2). Однако кислород недолго существует в таком состоянии. Атомы быстро соединяются в молекулы (O_2), и химическая активность снижается.

Озон окисляет все металлы (за исключением золота и металлов платиновой группы), а также большинство других простых

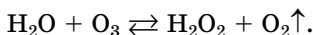
веществ. Он окисляет галогеноводороды, кроме HF, и некоторые их соли с образованием свободных галогенов, например:



Как окислитель он участвует в реакции с пероксидом водорода:



Но и вода может взаимодействовать с озоном, а фактически с атомарным кислородом в момент его выделения:



Применение.

Применение озона обусловлено его окислительными свойствами и определяется его дезинфицирующим и бактерицидным действием. Наиболее широко озон применяется для доочистки промышленных сточных вод и очистки (дезинфекции) питьевой воды. Озонированная вода обладает хорошими гигиеническими и вкусовыми качествами.

В пищевой промышленности озон применяется как бактерицидное средство на консервных, пивоваренных и других заводах.

Как окислитель озон используется для отбеливания бумаги, соломы, масел, а также в производстве некоторых органических веществ (ванилина, камфоры, жирных кислот и др.)

15.3.

СЕРА

В природе сера находится в виде четырех стабильных изотопов, % масс.: ^{32}S — 95,0; ^{33}S — 0,76; ^{34}S — 4,22; ^{36}S — около 0,014. Кроме того, искусственно получены радиоактивные изотопы ^{31}S ; ^{35}S ; ^{37}S .

Сера встречается в свободном (самородном) состоянии и в виде соединений (сероводорода, сульфидов и сульфатов). В виде сульфидов сера находится в рудах: пирите (железный или серный колчедан) FeS_2 , медном блеске Cu_2S , цинковой обманке ZnS , галените (свинцовом блеске) PbS и т. д.

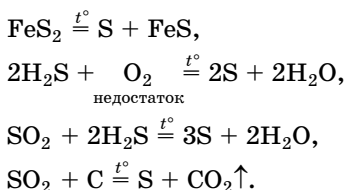
К природным сульфатам относятся гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангидрид $CaSO_4$, тяжелый шпат $BaSO_4$, горькая соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, мирабилит (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Кроме того, с вулканическими газами выделяются оксид серы (IV) SO_2 и сероводород H_2S . Последний содержится в водах минеральных источников и в Черном море (на глубине более 200 м).

Сера присутствует в составе органических и неорганических соединений в углях, сланцах, нефти и природном газе, а также в организме животных и растений. В частности, в белках ее содержание составляет 0,8–2,4%.

Получение.

Элементарную серу в промышленности получают из самородной серы, руд (FeS_2 , Cu_2S , ZnS и др.), окислением сероводорода H_2S , восстановлением оксида серы (IV) SO_2 и из отходов коксохимического производства, например:



Переработка самородной серы заключается в отделении ее от пустой породы (песка, глины, известняка и т. д.). Выплавляют серу в автоклавах. В них загружают серный концентрат, смоченный водой, и пропускают перегретый водяной пар (140–150°C) под давлением 600 кПа. Расплавленную серу собирают в нижней части автоклава, а затем выпускают через специальные отверстия в формы.

Если содержание самородной серы в рудах велико, то применяют метод подземной выплавки. Сквозь слой песка к залежам серы бурят скважины и вставляют три трубы, вложенных одна в другую. Через наружную трубу нагнетают водяной пар при 160–170°C, плавящий серу под землей. Через внутреннюю — подают горячий воздух под давлением. По средней трубе расплавленная сера поднимается на поверхность.

Физические свойства.

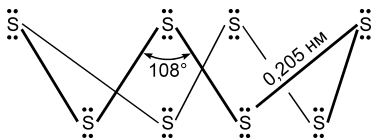
Сера при обычной температуре представляет собой твердое вещество желтого цвета. В природе сера встречается в виде нескольких аллотропных модификаций: ромбическая (или октаэдрическая), призматическая (или моноклидная) и пластическая. Наиболее изучены ее кристаллические формы: ромбическая S_α (устойчива до 95,6°C) и моноклидная S_β (устойчива в диапазоне 95,6–119,3°C). При 119,3°C они переходят в жидкую S_γ .

Если расплавленную и нагретую почти до кипения серу быстро охладить, вливая струей в холодную воду, будет получена

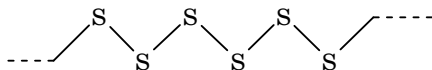
коричневая резиноподобная масса — пластическая (аморфная) сера. При хранении она переходит в ромбическую.

При нагревании до $119,3^{\circ}\text{C}$ моноклинная сера превращается в желтую подвижную жидкость. При 250°C она приобретает красно-бурый цвет и вязкость, а выше 300°C снова становится жидкой. При $444,6^{\circ}\text{C}$ она кипит, выделяя оранжево-желтые пары. Эти превращения — результат изменений в строении молекулы серы.

В кристаллах серы молекулы S_8 имеют циклическое строение:



По мере нагревания кольца разрываются и образуются молекулы с линейной цепью, которые далее расщепляются на более короткие фрагменты:

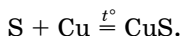
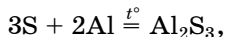


Расплавленная сера состоит из молекул S_8 , S_6 , пары ее содержат молекулы S_6 , S_4 и S_2 . Диссоциация молекулы S_2 на атомы наблюдается только при 1700°C .

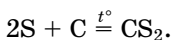
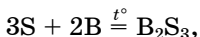
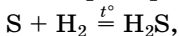
Сера хорошо растворяется в органических растворителях: сероуглероде, бензоле, анилине и др. Она не смачивается водой и плохо проводит электрический ток и тепло.

Химические свойства.

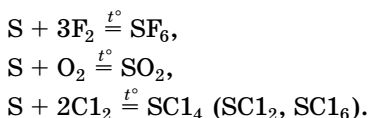
В соединениях сера проявляет валентности 2, 4 и 6. Она химически активна и непосредственно соединяется с большинством элементов, за исключением азота, йода, золота, платины и инертных газов. Как окислитель при нагревании с металлами (кроме ртути) сера образует сульфиды, например:



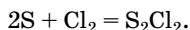
Окислителем она является и в реакциях с некоторыми неметаллами-восстановителями, например:



С неметаллами — сильными окислителями при нагревании она выступает в роли восстановителя, например:



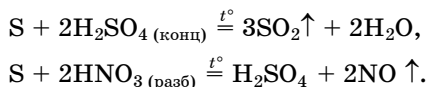
Пропуская хлор в расплавленную серу, получают хлорид серы, в котором она проявляет степень окисления +1. Относительная молекулярная масса этого соединения, определенная по относительной плотности его пара, соответствует формуле S_2Cl_2 . Поэтому реакция записывается следующим образом:



Этот хлорид — жидкость с температурой кипения 137°C . Он растворяет серу, легко разлагается водой:



Как восстановитель сера при нагревании взаимодействует и с кислотами-окислителями, например:



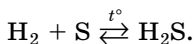
В реакциях со щелочами она одновременно является и окислителем, и восстановителем (реакции диспропорционирования), например:



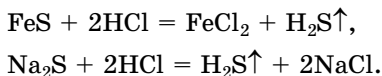
СЕРОВОДОРОД

В природе сероводород (H_2S) встречается в вулканических газах и в воде минеральных источников. Он образуется при гниении растительных и животных организмов.

Сероводород можно получить синтезом из элементов:



Эта реакция обратима, поэтому чаще сероводород получают действием на сульфиды металлов растворами кислот-восстановителей:

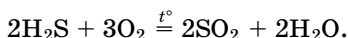


Сероводород — бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц, ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,05% масс. H_2S ,

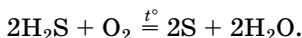
вызывает отравление, так как он связывается с железом гемоглобина крови. При отравлении сероводородом противодействием служит вдыхание свежего воздуха или кислорода с примесью хлора.

Сероводород хорошо растворим в воде. При 20°C в 1 объеме воды растворяется 2,4 объема сероводорода (сероводородная вода).

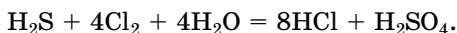
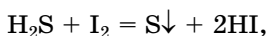
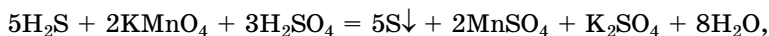
Сера в сероводороде имеет степень окисления -2 и является сильным восстановителем, поэтому сероводород взаимодействует с окислителями. Например, на воздухе он горит голубоватым пламенем:



В этой реакции при недостатке кислорода или охлаждении (внесением в пламя холодного предмета) сероводород окисляется до свободной серы:

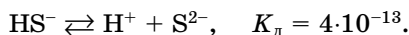


Сероводород реагирует и с другими окислителями (Cl_2 , I_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), при этом окисляется до свободной серы, а с более сильными окислителями — до серной кислоты, например:



Аналогично хлору действуют NaClO и KClO_3 .

В водных растворах сероводород ведет себя как слабая двухосновная кислота, которая диссоциирует по двум ступеням, причем преимущественно по первой:

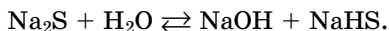


СУЛЬФИДЫ

Сероводородная кислота (водный раствор сероводорода) образует два вида солей: сульфиды (Na_2S , BaS) и гидросульфиды (NaHS , $\text{Ba}(\text{HS})_2$).

С катионами металлов сульфид-ион S^{2-} дает соли различной окраски: ZnS — белый, CdS — желтый, CuS — коричневый, PbS — черный, Sb_2S_3 — оранжевый, HgS — красный. Это свойство солей применяется в аналитической химии.

Большинство сульфидов металлов не растворимо в воде. Растворимы сульфиды аммония $(NH_4)_2S$, щелочных — Na_2S , K_2S и щелочноземельных металлов CaS , BaS . В воде они подвергаются гидролизу в основном по первой ступени, образуя щелочную среду, например:



Растворы сульфидов растворяют серу с образованием полисульфидов (от Na_2S_2 до Na_2S_5 , от CaS_2 до CaS_5). Полисульфиды содержат цепочки атомов серы $-S-S-S-$. Они не прочны и под действием кислот разлагаются с выделением серы и сероводорода, например:



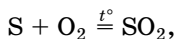
ОКСИД СЕРЫ (IV)

Сера образует несколько соединений с кислородом. Важнейшие из них — оксид серы (IV) SO_2 (сернистый ангидрид) и оксид серы (VI) SO_3 (серный ангидрид).

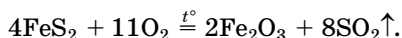
Оксид серы (IV) SO_2 получают действием соляной кислоты на сульфиты:



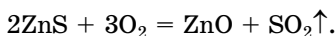
В промышленности SO_2 получают сжиганием серы в специальных печах:



а также при обжиге сульфидов металлов, чаще всего медного или железного (серного) колчедана:



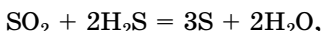
Аналогично осуществляется удаление сернистых соединений в металлургии. Например, в следующей реакции SO_2 — побочный продукт:



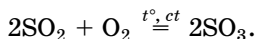
Оксид серы (IV) — бесцветный газ с характерным запахом горячей серы. Он сжижается при $-10,1^{\circ}\text{C}$, затвердевает при -70°C , ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего 0,03–0,05 мг/л сернистого ангидрида, вызывает одышку, бронхит, воспаление легких. Если его содержание в воздухе выше 0,2%, человек и животные теряют сознание и погибают.

Поскольку в сернистом ангидриде сера находится в промежуточной степени окисления +4, это соединение в химических реакциях проявляет двойственность, т. е. может быть и окислителем, и восстановителем.

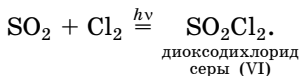
Как окислитель он реагирует с восстановителями, например:



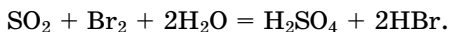
а как восстановитель — с окислителями, например:



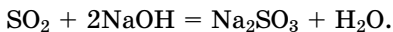
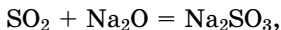
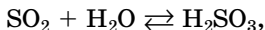
В виде газа оксид серы (IV) активно реагирует с галогенами на солнечном свете, например:



Реакция с бромом в растворе идет по-другому:

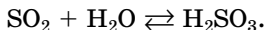


SO_2 является типичным кислотным оксидом, т. е. реагирует с водой, основными оксидами и основаниями, например:



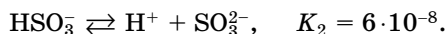
СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА

При растворении в воде оксид серы (IV) взаимодействует с ней с образованием слабой сернистой кислоты:



Эта кислота нестойкая, существует только в водных растворах. При нагревании ее раствора приведенное равновесие смещается в сторону исходных веществ с выделением оксида серы (IV).

Как двухосновная кислота она диссоциирует по двум ступеням, преимущественно по первой:

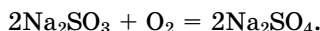
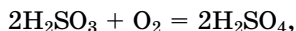


Ей присущи все типичные свойства кислот, т. е. взаимодействия с металлами, их оксидами, гидроксидами и солями.

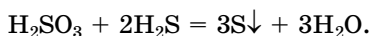
В окислительно-восстановительных реакциях сернистая кислота может выступать в роли восстановителя или окислителя. В частности, хлор как более сильный окислитель окисляет ее до серной кислоты:



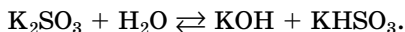
При стоянии сернистая кислота и ее соли постепенно окисляются кислородом воздуха, например:



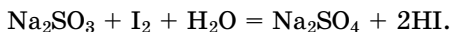
Взаимодействуя с более сильным восстановителем, например с сероводородом, сернистая кислота выступает в роли окислителя, восстанавливаясь до серы:



Как двухосновная кислота она образует два типа солей: средние соли — сульфиты (например, K_2SO_3 — сульфит калия), и кислые — гидросульфиты (например, KHSO_3 — гидросульфит калия). Сульфиты подвергаются гидролизу по первой ступени:



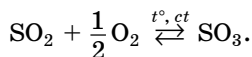
Они — активные восстановители. Это видно из следующих реакций:



ОКСИД СЕРЫ (VI)

Оксид серы (VI) SO_3 получают окислением оксида серы (IV) кислородом. При обычных условиях реакция протекает медленно. При нагревании (до 450°C) и в присутствии катализаторов (мелко

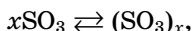
раздробленной платины, оксидов ванадия, хрома, железа) эта реакция ускоряется:



Молекула SO_3 имеет форму правильного треугольника с атомом серы в центре.

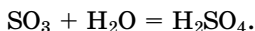
Различают две модификации оксида серы (VI). Одна из них — жидкость, плотностью $1,92 \text{ г/см}^3$, кипит при $44,9^\circ\text{C}$, а при $16,8^\circ\text{C}$ затвердевает в кристаллы, напоминающие лед (SO_3)₃. Они состоят из циклических тройников и называются льдоподобной модификацией.

При хранении SO_3 полимеризуется:



и получается асбестовидная модификация оксида серы (VI), представляющая собой шелковистые кристаллы, состоящие из длинных цепей.

Оксид серы (VI) энергично, т. е. с выделением большого количества тепла, соединяется с водой с образованием тумана — взвешенных в воздухе капелек серной кислоты:

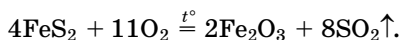


Поэтому в промышленности его растворяют в концентрированном растворе серной кислоты (96 и 98%) с образованием олеума.

СЕРНАЯ КИСЛОТА

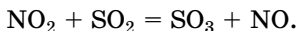
В технике серную кислоту H_2SO_4 получают контактным или нитрозным методами. Этот процесс проводят в три стадии.

Первая стадия — обжиг пирита FeS_2 (серного, железного колчедана):

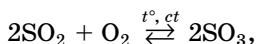


Вторая стадия — окисление оксида серы (IV) кислородом воздуха в присутствии индуктора или катализатора при нагревании.

В нитрозном методе индуктором является оксид азота (II), который окисляется кислородом до оксида азота (IV). Последний взаимодействует с SO_2 , образуя оксид серы (VI):



В контактном методе оксид серы (IV), полученный при обжиге пирита, направляется в контактный аппарат. В нем при 450°C в присутствии катализатора — платины или оксида ванадия (V) он окисляется кислородом воздуха до оксида серы (VI):



На третьей стадии полученный оксид серы SO_3 направляют в поглотительные башни (абсорберы), где он растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием олеума (раствора SO_3 в H_2SO_4).

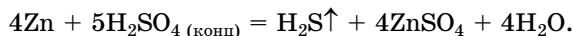
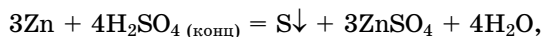
Серная кислота — тяжелая, бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при 10,4°C. Серная кислота, имеющаяся в продаже, содержит 96% масс. H_2SO_4 и имеет плотность 1,84 г/см³. Выпускается и 100%-ная серная кислота — моногидрат.

Концентрированная серная кислота — сильный окислитель, особенно при нагревании. Она взаимодействует почти со всеми металлами, независимо от положения их в ряду напряжений (кроме золота и платины). Водород при этом не выделяется, а получаются продукты восстановления серной кислоты (оксид серы (IV), сера, сероводород).

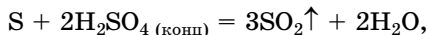
С малоактивными металлами реакция протекает в соответствии со следующим уравнением:



С активными металлами, например в реакции с цинком, вначале выделяется оксид серы (IV), а при более глубоком восстановлении — элементарная сера и сероводород:

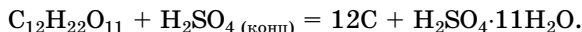


Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые неметаллы (серу, углерод и др.), например:

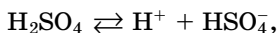


С водой серная кислота образует гидраты, состав которых зависит от концентрации кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Она способна отнимать воду от углеводов (сахара, клетчатки), обугливая эти вещества, например:

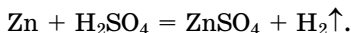


Серная кислота — сильная двухосновная, диссоциирует по двум ступеням:



и образует два вида солей: сульфаты, например MgSO_4 , K_2SO_4 , и гидросульфаты, например $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, KHSO_4 .

Разбавленная серная кислота обладает типичными свойствами кислот. Например, металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из молекулы кислоты:



В этом случае окислителем являются катионы водорода.

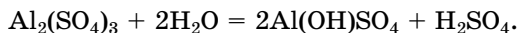
С металлами, стоящими после водорода (Cu, Ag, Au, Pt), разбавленная серная кислота не взаимодействует.

Как типичная кислота она реагирует с основными оксидами, основаниями и солями.

СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

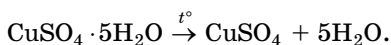
Серная кислота образует кислые (гидросульфаты) и средние соли (сульфаты). Большинство сульфатов растворимо в воде. Мало растворимы сульфат кальция CaSO_4 и сульфат свинца PbSO_4 . Практически не растворим в воде сульфат бария BaSO_4 .

Соли серной кислоты со слабыми основаниями подвергаются гидролизу, как правило, по первой ступени, например:



Многие соли серной кислоты содержат кристаллизационную воду, т. е. являются кристаллогидратами. Их часто называют купоросами, например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — цинковый ку-

порок; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др. При нагревании они выделяют воду:

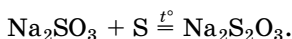


Безводные сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов устойчивы даже при сильном нагревании (выше 1000°C). Сульфаты тяжелых металлов при этом разлагаются до соответствующих оксидов, например:



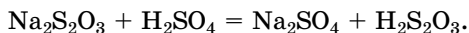
ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Сульфиты при нагревании способны присоединять серу с переходом в соли тиосерной (серноватистой) кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, например:

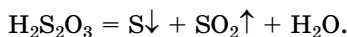


В этой реакции образуется тиосульфат натрия, который при понижении температуры кристаллизуется в виде $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

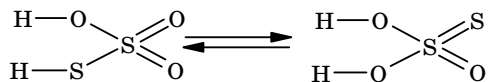
Сильные кислоты вытесняют из тиосульфатов тиосерную кислоту:



По силе тиосерная кислота близка к серной, но она неустойчива и легко разлагается (при 10°C):



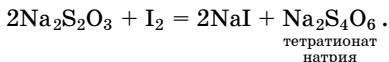
Тиосерная кислота считается производной серной кислоты, в молекуле которой один атом кислорода замещен атомом серы:



Соли тиосерной кислоты — тиосульфаты — устойчивы. Они сильные восстановители.

ТЕТРАТИОНОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Тиосульфаты натрия в реакции с некоторыми окислителями образуют тетратионаты, например:



Эта соль образована тетратионовой кислотой — $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Политионовые кислоты, в отличие от их солей, неустойчивы, существуют только в водных растворах и относятся к двухосновным кислотам общей формулой $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где x может иметь значение от 2 до 6.

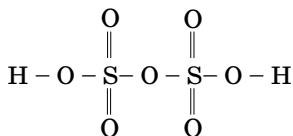
И сами кислоты и их соли являются восстановителями.

ПИРОСЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

При хранении олеума в результате соединения оксида серы (VI) с серной кислотой получается пиросерная, или двусерная, кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



При охлаждении олеума пиросерная кислота выпадает в виде бесцветных кристаллов. Ее структурная формула:



Соли пиросерной кислоты называют пиросульфатами (или дисульфатами). Получают их отщеплением одной молекулы воды от двух молекул гидросульфата при нагревании, например:

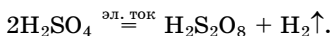


При дальнейшем нагревании пиросульфаты разлагаются с выделением оксида серы (VI) и соответствующего сульфата, например:

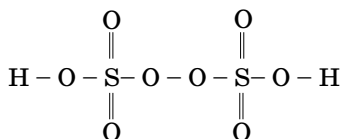


НАДСЕРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ

Пропуская электрический ток через 50%-ный (по массе) раствор серной кислоты, получают надсерную (пероксодвусерную) кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В этом случае на аноде окисляются гидросульфат-анионы HSO_4^- , которые, отдавая электроны, соединяются попарно, и получается молекула надсерной кислоты:



Структурная формула надсерной кислоты:



Из структурной формулы следует, что она относится к пероксидам. Надкислоты и их соли — сильные окислители.

Применение.

Сера применяется в химической промышленности для получения серной кислоты и других соединений. Она используется для вулканизации каучука в резиновой промышленности, для получения черного пороха, спичек, сероуглерода и некоторых красок.

Она используется в сельском хозяйстве, в ветеринарии, в медицине. В сельском хозяйстве молотую серу, или так называемый «серный цвет», используют для опыления растений против возбудителей грибковых заболеваний и некоторых вредителей.

Сжигая серу, получают оксид SO_2 , которым окуривают зернохранилища и склады для уничтожения амбарных вредителей.

В ветеринарии применяют серные мази для лечения кожных заболеваний. Сера входит в состав многих медицинских препаратов (сульфида, сульфазола и др.).

Сульфиды калия, кальция и бария применяют в кожевенном производстве для удаления шерсти со шкур. Некоторые полисульфиды используют как инсектициды, например сольбар — полисульфид бария.

Оксид серы (IV) обесцвечивает органические пигменты, поэтому применяется для отбеливания соломы, шелка, шерсти, бумаги. Его используют и как антисептик. В частности, он убивает грибки плесени, микроорганизмы, поэтому применяется для дезинфицирования помещений. В ветеринарии он используется для лечения животных от чесотки.

Сернистая кислота находит применение при консервировании плодов, овощей (сульфитация) и кормов.

Серная кислота используется для получения фосфорных и азотных минеральных удобрений, инсектицидов, фунгицидов, пластических масс, искусственного волокна, красящих, лекарственных и взрывчатых веществ. Большое количество ее идет на получение минеральных кислот и солей, которые применяются в пищевой, металлообрабатывающей, текстильной, парфюмерной и кожевенной промышленности.

Сульфат меди (медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) используется для борьбы с вредителями и возбудителями грибковых заболеваний растений. Из сульфата меди и гидроксида кальция готовят «бордосскую жидкость» — средство защиты садов и виноградников от возбудителей болезней.

В промышленности сульфат меди используется для получения медьсодержащих ядохимикатов (например, «парижской зелени»), а также некоторых красителей.

Сульфат железа (железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) используется как ядохимикат в сельском хозяйстве. Он применяется также для протравливания тканей, консервирования дерева, приготовления чернил.

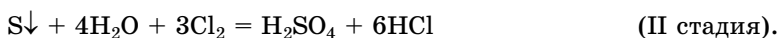
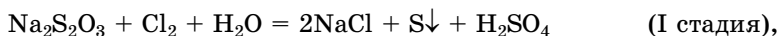
Сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют для гипсования засоленных почв в целях улучшения их структуры. При нагревании до 150°C гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в алебастр $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, применяемый в строительном деле, медицине, стоматологии, архитектуре.

Сульфат натрия (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ применяется в медицине и ветеринарии как слабительное, а также в производстве соды и стекла.

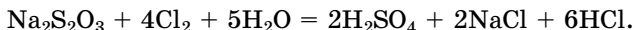
Сульфат калия K_2SO_4 используется как ценное калийное удобрение.

В промышленности используют двойные соли серной кислоты, называемые квасцами, в которых один из катионов однозарядный, а другой трех- или двוזарядный, например $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — алюмокалиевые квасцы (или сульфат калия-алюминия), $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромокалиевые квасцы (или сульфат калия-хрома), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — железоаммонийные квасцы (или сульфат аммония-железа — соль Мора). Квасцы применяются в кожевенном производстве.

Тиосульфаты также нашли широкое применение. Например, тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ применяется для связывания остатков хлора после отбеливания тканей в текстильной промышленности:



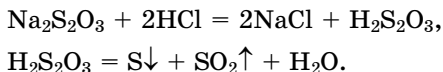
Суммарная реакция:



Тиосульфат натрия применяют в фотографии под названием фиксажа (гипосульфита) для удаления неразложившегося бромида серебра с фотобумаги и пленки в виде комплексной соли:



Реакция взаимодействия тиосульфата натрия с соляной кислотой применяется в ветеринарии:



Выделившуюся серу используют для лечения кожных заболеваний, а SO_2 убивает чесоточного клеща.

Тиосульфаты применяют в лабораторной практике в качестве восстановителей, а пиросульфаты и перисульфаты — в качестве окислителей.

Перисульфаты (например, перисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, перисульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) используют также для отбеливания тканей.

Биологическая роль.

Сера — один из важнейших биогенных элементов. Например, в сухой массе растений ее среднее содержание 0,05%.

Дисульфидные связи $-\text{S}-\text{S}-$ фиксируют третичную структуру белков. Они образуются из сульфгидрильных групп $-\text{SH}$ серосодержащей аминокислоты — цистеина.

Серосодержащие белки ферридоксин и железосеропротеин участвуют в широком круге биохимических процессов, включая перенос электронов при фотосинтезе, а также фиксацию азота (при участии фермента нитрогеназы).

Атом серы проявляет донорные свойства и образует прочные связи с катионами металлов — d -элементов. Четыре молекулы цистеина вместе с кластером Fe_4S_4 входят в состав белка ферридоксина. Способность железа легко переходить из степени окисления +3 в степень окисления +2 и способность серы менять свою степень окисления от -2 до -1 и позволяют подобному комплексу участвовать в переносе электронов.

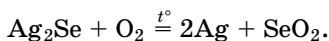
15.4. СЕЛЕН

Селен в природе находится в виде шести стабильных изотопов: ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%), ^{82}Se (9,19%). Искусственно получены также многочисленные радиоактивные изотопы селена.

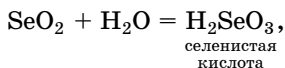
Содержание селена в земной коре $6 \cdot 10^{-5}\%$ масс. Следы селена находятся во многих природных сульфидах: железном колчедане, цинковой обманке, медном колчедане, галените. Чистые минералы, содержащие селен, очень редки. Важнейшие из них — селениды: науманцит Ag_2Se , лаусталит PbSe , тиманит HgSe , берценанит Cu_2Se , онофрит $\text{Hg}(\text{Se}, \text{S})$. Встречается он и в виде солей селенитов, например $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — халькоменит.

Получение.

Источниками промышленного получения селена служат шламы медноэлектролитных заводов и шламы серноокислотного и целлюлозно-бумажного производства. В шламе в числе других примесей содержится селенид серебра. Для выделения селена шлам сначала подвергают окислительному обжигу:



Далее оксид селена (IV) отделяется от оксидов металлов возгонкой, и наконец селен восстанавливается из оксида под действием сернистого газа SO_2 в водной среде:



Селен выпадает в осадок в виде порошка ярко-красного или бордового цвета.

Физические свойства.

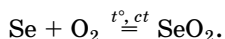
Селен — темно-серое с коричневым оттенком вещество. Известен ряд аллотропных модификаций селена. При обычной температуре стабилен гексагональный (серый) селен, плотностью $4,79 \text{ г/см}^3$. Он построен из бесконечных спиральных цепей, образованных атомами селена. Температура плавления гексагонального селена 217°C . Раслав при охлаждении легко образует стеклообразную массу селена.

В контакте с растворителями (сероуглеродом, иодистым метиленом) селен образует две моноклинные модификации. Их плотности равны соответственно $4,48 \text{ г/см}^3$ и $4,30 \text{ г/см}^3$. Решетка этих модификаций, как и в случае серы, построена из молекул Se_8 .

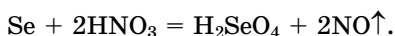
Химические свойства.

При обычной температуре на воздухе селен устойчив. Однако при нагревании в токе кислорода он окисляется до оксида селе-

на (IV) SeO_2 . Окисление лучше идет в присутствии оксидов азота как катализаторов:



Селен также устойчив к действию соляной и разбавленной серной кислот, но реагирует при нагревании с концентрированной азотной кислотой и царской водкой, например:

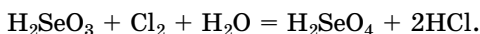
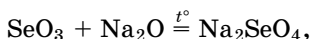
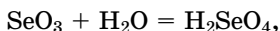
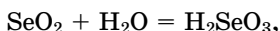


В щелочах селен медленно растворяется с одновременным диспропорционированием:



СОЕДИНЕНИЯ СЕЛЕНА

Для селена характерно образование двух кислотных оксидов: SeO_2 и SeO_3 . Им соответствуют кислоты — H_2SeO_3 (селенистая) и H_2SeO_4 (селеновая). Все они обладают такими же свойствами, как аналогичные соединения серы. В частности, оксиды взаимодействуют с водой, с основными оксидами, а производные селена (IV) — с хлором и т. д., например:



Соединения Se (IV) в окислительно-восстановительных реакциях проявляют двойственность, а соединения Se (VI) — сильные окислители.

Применение.

Основным потребителем селена является электронная промышленность. Он идет на изготовление выпрямителей и фотоэлементов с запорным слоем, которые нашли широкое применение в электро- и радиотехнике.

Селен используется для синтеза различных селенидов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Они применяются в термоэлементах, фотосопротивлениях и в качестве катодолуминофоров.

Селен используется в стекольной промышленности как краситель, в органическом синтезе как катализатор, например в процессах гидрогенизации-дегидрогенизации и др.

Биологическая роль.

Все соединения селена сильно ядовиты. В частности, он является антагонистом серы, т. е. способен замещать ее в соединениях. Однако ничтожное содержание селена (10^{-5} – $10^{-7}\%$) требуется для нормального метаболизма клеток, поэтому необходимо его поступление с пищей в количестве около 100 мг в год.

В организме селен концентрируется в печени и почках. Его концентрация в крови — около 0,003 ммоль/л. Интересно, что он предохраняет организм от отравления кадмием и ртутью.

Известно, что селен входит в состав ряда ферментов, например глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы. Последняя защищает клетки от разрушения пероксидами.

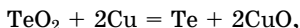
15.5. ТЕЛЛУР

Теллур — неметалл. В природе он представлен восемью стабильными изотопами с массовыми числами 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 130, из которых наиболее распространены ^{128}Te (31,79%) и ^{130}Te (34,48%). Из искусственно полученных радиоактивных изотопов теллура известны изотопы ^{127}Te (период полураспада 105 дней) и ^{129}Te (период полураспада 33,5 дня).

Содержание теллура в земной коре $1 \cdot 10^{-6}\%$ масс. Он встречается в виде минералов калаверита AuTe_2 , креннерита $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, гесента Ag_2Te , тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и др.

Получение.

Получают теллур в основном из медьэлектролитных шламов. После отделения селена шлам направляют на выщелачивание водой, содержащей NaOH . Теллур в виде производных Te (IV) переходит как в щелочной раствор, так и в водный. Из первого его выделяют в виде элементарного теллура восстановлением медью:



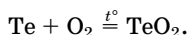
из второго в виде оксида теллура (IV) — при нейтрализации раствора кислотой.

Физические свойства.

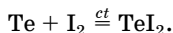
Теллур имеет серебристо-серый цвет и металлический блеск. По внешнему виду он похож на сурьму. Теллур кристаллизуется в виде гексагональной решетки, образуя бесконечные спиралевидные цепи. Он является достаточно хрупким.

Химические свойства.

При комнатной температуре теллур устойчив по отношению к воздуху и кислороду. Однако при нагревании в кислороде он сгорает синим пламенем, образуя TeO_2 :



С галогенами теллур взаимодействует при обычной температуре, причем с йодом — в присутствии влаги:



С водородом, азотом, углеродом теллур не реагирует. Соединения его с указанными элементами получают косвенным путем.

Оксиды TeO_2 , TeO_3 и кислоты H_2TeO_3 (теллуристая), H_2TeO_4 (теллуровая) обладают такими же свойствами, как соответствующие соединения серы и селена.

Применение.

Одно из основных применений теллура — синтез теллуридов. Кроме того, его используют для получения сплавов для полупроводниковой промышленности. В металлургии теллур служит легирующей добавкой, главным образом, к свинцу для улучшения его механических свойств.

Теллур используется при вулканизации резины, а его соединения — как красители в стекольной и керамической промышленности.

Соединения Na_2TeO_3 (теллуристый натрий) и K_2TeO_3 (теллуристый калий) используются как красители и в микробиологии, например при диагностике дифтерии.

15.6. ПОЛОНИЙ

Полоний — радиоактивный металл. Известны 24 изотопа и ядерных изомера полония с массовыми числами от 196 до 218, как природные, так и полученные искусственно. Природным изотопам полония даны специальные названия и знаки по их месту в радиоактивных рядах: ^{210}Po (RaF), ^{211}Po (AcC'), ^{212}Po (ThC'), ^{214}Po (RaC'), ^{251}Po (AcA), ^{216}Po (ThA), ^{218}Po (RaA).

Наибольшее практическое значение имеет природный изотоп ^{210}Po (период полураспада 138,401 дня), образующийся при радиоактивном распаде урана. Это объясняется его образованием в чистом виде, высокой продолжительностью жизни, отсутствием радиоактивных продуктов распада, интенсивностью и чистотой его излучения (α -излучатель).

Получение.

Изотоп полония ^{210}Po может быть получен выделением из солей радия и радоновых ампул. Сначала извлекают ^{210}Pb (RaD), который выдерживают для накопления полония. Для разделения ^{210}Pb и полония либо проводят анодное выделение полония на платине, либо осаждение PbS сероводородом, либо кристаллизацию бромидов из концентрированных растворов HBr . При этом ^{210}Pb остается в растворе, а PoBr_2 образует смешанные кристаллы с RaBr_2 .

Физические свойства.

Элементарный полоний — металл серебристо-белого цвета. Он имеет две аллотропные модификации: низкотемпературную α -форму с кубической кристаллической решеткой и высокотемпературную β -форму с ромбической кристаллической решеткой. Фазовый переход α -формы

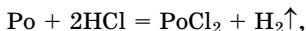
в β -форму наблюдается при 36°C . При комнатной температуре свеже-приготовленные образцы металлического полония длительно сохраняют в β -форме.

Химические свойства.

С кислородом полоний реагирует при 250°C , образуя PoO_2 . С галогенами при нагревании он дает галогениды PoCl_4 , PoBr_4 . С водородом и азотом полоний не взаимодействует.

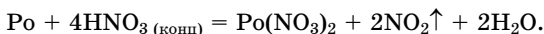
Степени окисления полония в соединениях: -2 , $+4$, $+6$. Наиболее устойчивыми являются соединения полония (IV).

Металлический полоний медленно растворяется в соляной кислоте, образуя раствор соли полония (II):



которая под действием собственного излучения окисляется и переходит в соль Po (IV).

Металлический полоний легко растворяется в концентрированной азотной кислоте:



Применение.

Полоний применяют для изготовления источников нейтронов, не обладающих γ -излучением. Небольшое количество полония используется для изучения радиационно-химических процессов в жидкостях под действием α -излучения, а также для исследования физиологического влияния α -излучения на живые организмы.

Полоний включают в состав стандартных электродных сплавов, применяемых для изготовления свечей двигателей внутреннего сгорания, что облегчает зажигание свечей в холодном состоянии.

16. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIB

16.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

VIB-подгруппу Периодической системы образуют переходные металлы: хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W). В их атомах идет заполнение электронами *d*-подуровня, т. е. это *d*-элементы (табл. 16.1).

Как типичные металлы эти элементы проявляют в химических реакциях восстановительные свойства за счет отдачи *s*-электронов внешнего и *d*-электронов предвнешнего уровня. При переходе от хрома к вольфраму восстановительная способность уменьшается.

Металлические и особенно ионные радиусы молибдена и вольфрама близки вследствие лантаноидного сжатия, поэтому молибден и вольфрам сходны по своим физическим и химическим свойствам.

Максимальная степень окисления у всех элементов VIB-подгруппы в их соединениях равна +6. В этой степени окисления они образуют

Т а б л и ц а 16.1

Основные характеристики элементов VIB-подгруппы

Характеристика	Cr	Mo	W
Валентные электроны	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +3, +4, +6
Относительная атомная масса	52,01	95,95	183,92
Радиус атома, нм	0,127	0,137	0,140
Энергия ионизации, кДж/моль	652,7	685	770
Относительная электроотрицательность	1,66	2,16	2,36
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал E^0 , В	-0,913 (Cr^{2+}/Cr)	-0,20 (Mo^{3+}/Mo)	-0,09 (WO_3/W)
Плотность, г/см ³	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °C	1890	2620	3380
Температура кипения, °C	3390	4612	5900

устойчивые соединения. У хрома устойчивы также соединения, в которых его степень окисления +2 и +3, а у молибдена и вольфрама — соединения, где они проявляют степень окисления +4.

16.2. ХРОМ

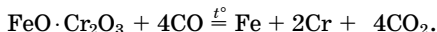
Хром в природе встречается в виде четырех стабильных изотопов: ^{50}Cr (4,31%), ^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%), ^{54}Cr (2,38%). Важнейший искусственный радиоактивный изотоп — ^{51}Cr (период полураспада 27,8 дня).

В своих соединениях хром преимущественно имеет степени окисления +2, +3 и +6, но встречаются +4 и +5.

Хром — весьма распространенный элемент. В земной коре его содержится $2 \cdot 10^{-2}\%$ масс. В природе он встречается почти исключительно в виде кислородных соединений, например минералов: хромита FeCr_2O_4 , крокоита PbCrO_4 , уваровита $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ и др., однако практическое значение имеет лишь хромит (хромистый железняк — $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$).

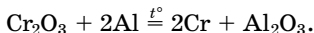
Получение.

Из хромистого железняка хром восстанавливают углем в электропечах при нагревании. В действительности восстановитель в этой реакции — оксид углерода (II):



В результате получают феррохром — сплав железа с хромом (60–65% масс. хрома).

Чистый хром получают из оксида хрома (III) алюмотермическим методом:



Также хром можно получить электролизом растворов или расплавов его солей.

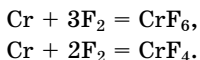
Физические свойства.

Хром — твердый тугоплавкий металл серо-стального цвета. Он кристаллизуется с образованием объемноцентрированной кубической решетки.

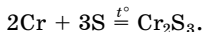
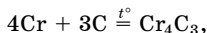
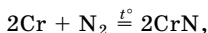
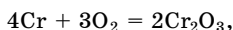
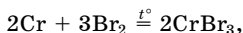
Химические свойства.

Хром химически малоактивный элемент. При обычных условиях он устойчив к кислороду и влаге, так как поверхность его покрыта оксидной пленкой, препятствующей коррозии.

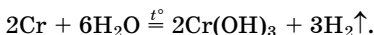
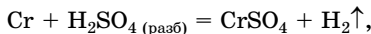
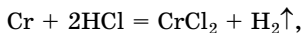
При комнатной температуре хром реагирует только с фтором:



При нагревании выше 600°C он, как типичный восстановитель, взаимодействует с другими галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием, бором, кислородом, например:

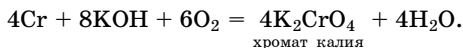


Хром стоит в ряду напряжений левее водорода, поэтому растворяется в кислотах (HCl и разбавленной H_2SO_4) и реагирует с водой, вытесняя водород, например:



Концентрированная и разбавленная азотная кислота, а также царская водка пассивируют хром.

В концентрированных растворах щелочей хром растворяется в присутствии кислорода, окисляясь до хроматов:

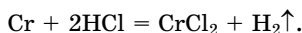
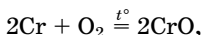


КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

У хрома известны пять оксидов: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_2O_5 , CrO_3 . Из них оксиды CrO_2 и Cr_2O_5 неустойчивы. Оксид хрома (II) CrO проявляет типичные основные свойства. Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — амфотерный; оксид хрома (VI) CrO_3 — кислотный.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА (II)

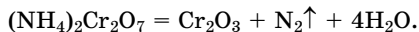
Соединения, в которых степень окисления хрома +2, получают в соответствии со следующими реакциями:



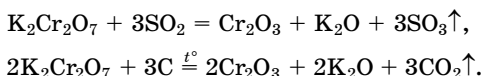
Эти соединения — сильные восстановители. Они легко окисляются на воздухе до соединений хрома (III) и применения почти не имеют.

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА (III)

В лаборатории оксид хрома (III) Cr_2O_3 получают разложением дихромата аммония:

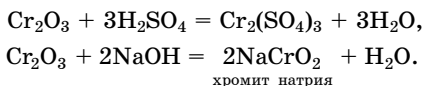


В промышленности Cr_2O_3 получают термическим разложением или восстановлением других соединений хрома (VI) ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) сернистым газом, углем, серой, например:



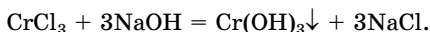
Cr_2O_3 — тугоплавкое вещество зеленого цвета («зеленый крон»). Его используют для изготовления красок, добавляют к стеклу и фарфору.

Оксид хрома (III), как типичный амфотерный оксид, растворяется в кислотах и щелочах:

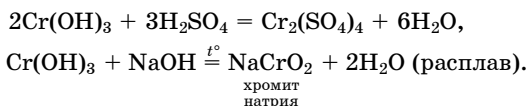


хромит натрия

Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получают при действии щелочей на соли хрома (III) в виде серо-зеленого осадка:



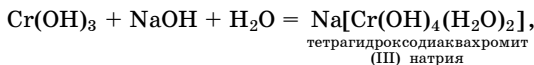
Он проявляет амфотерные свойства, т. е. реагирует с кислотами и щелочами, в том числе при сплавлении:



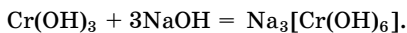
хромит
натрия

В последнем случае образуются соли хромистой кислоты HCrO_2 , называемые хромитами.

В результате реакции гидроксида хрома (III) со щелочами в растворе образуются комплексные соли, например:

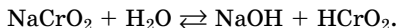
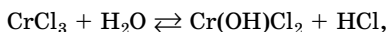


тетрагидроксодиаквахромит
(III) натрия



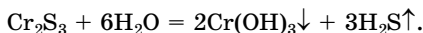
гексагидроксохромит
(III) натрия

Соли хрома (III) в растворе окрашены в темно-зеленый цвет. В водных растворах они, как и хромиты, гидролизуются:



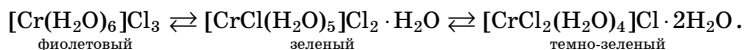
поэтому могут существовать только в сильнощелочных средах.

Растворы некоторых солей хрома (III): сульфидов, карбонатов, сульфитов, силикатов — в воде приготовить нельзя, так как идет необратимый гидролиз с образованием осадка гидроксида хрома (III) и выделением газа (или H_2SiO_3), например:



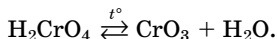
В водных растворах солей хрома (III) присутствует комплексный катион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющий фиолетовую окраску. При нагревании таких растворов в HCl часть координационно связанной воды обменива-

ется на хлорид-ионы, и фиолетовая окраска раствора меняется на зеленую, а затем на темно-зеленую:

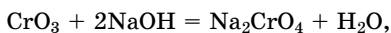


СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА (VI)

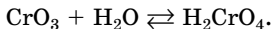
CrO_3 — темно-красное кристаллическое вещество. Его получают косвенным путем:



Он обладает всеми свойствами кислотных оксидов, например:



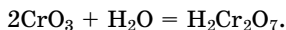
При растворении CrO_3 в воде образуется нестойкая хромовая кислота:



Она существует только в водных растворах.

Устойчивыми являются ее соли — хроматы, например, K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 и др., которые как в кристаллическом, так и в растворенном состоянии имеют ярко желтую окраску, обусловленную хромат-анионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

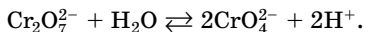
Оксиду хрома (VI) соответствует также дихромовая кислота:



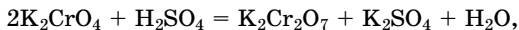
Дихромовая кислота неустойчива и существует только в водных растворах. Соли дихроматы более устойчивы. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ называют хромпиком.

Дихроматы и в твердом виде, и в растворе имеют оранжевую окраску, обусловленную дихромат-анионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

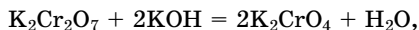
В водных растворах хромат- и дихромат-анионы образуют равновесную систему:



В кислой среде хроматы превращаются в дихроматы:

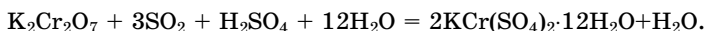
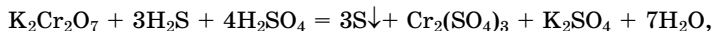


и желтая окраска раствора сменяется на оранжевую, а в щелочной, наоборот, дихроматы переходят в хроматы:



и оранжевый раствор становится желтым. Таким образом, хроматы устойчивы в щелочной среде, а дихроматы — в кислой.

Все хроматы и дихроматы — сильные окислители, особенно активные в кислой среде, например:



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Для хрома весьма характерно комплексообразование. Он образует комплексы во всех степенях окисления от 0 до +6. При этом комплексообразование стабилизирует нехарактерные для хрома валентные состояния.

Примеры комплексов хрома: $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2$ — хлорид дигидразин-хрома (III), $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$ — гексафторохромат (IV) калия, $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$ — оксопентахлорохромат (V) калия, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексаамминхрома (III), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлорид хлоропентаамминхрома (III), $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — хлорид дихлородиэтилендиаминхрома (III).

Применение.

Металлический хром используется для хромирования — нанесения покрытий на металлы, и в виде легирующей добавки к сталям. Введение хрома повышает их устойчивость к коррозии, высокотемпературному окислению, увеличивает их твердость и устойчивость к истиранию.

Из солей хрома (III) наибольшее значение имеют хромово-калиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, применяемые в кожевенном производстве и в текстильной промышленности.

Хромпик — дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — растворяется в концентрированной H_2SO_4 , применяется для мытья стеклянной посуды.

Хроматы бария BaCrO_4 и свинца PbCrO_4 — минеральные краски.

В организме хром пока не обнаружен и сведений о его биологической активности в литературе нет. Все хроматы и дихроматы токсичны для человека и животных.

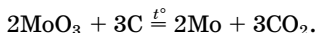
16.3. МОЛИБДЕН

Молибден в природе встречается в виде семи стабильных изотопов: ^{92}Mo (15,86%), ^{94}Mo (9,12%), ^{95}Mo (15,7%), ^{96}Mo (16,5%), ^{97}Mo (9,45%), ^{98}Mo (23,75%), ^{100}Mo (9,62%). В своих соединениях он проявляет все степени окисления от 0 до +6.

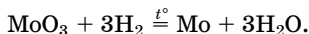
В литосфере молибдена содержится $3 \cdot 10^{-4}\%$ масс. Важнейшие минералы молибдена — молибденит MoS_2 , вульвент PbMoO_4 и др. Из них выплавляют сплав молибдена с железом — ферромolibден.

Получение.

Впервые молибден был получен в результате реакции восстановления углеродом оксида молибдена (VI):



Чистый молибден получают методом порошковой металлургии, восстанавливая водородом из оксидов, например:



Физические свойства.

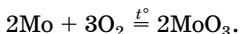
Молибден — светло-серый металл, который образует кубическую объемноцентрированную решетку. Он легко поддается различного рода

механической обработке. Его физические свойства существенно зависят от степени очистки.

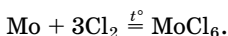
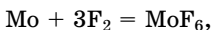
Химические свойства.

Молибден обладает слабо выраженными восстановительными свойствами и не образует оксидных пленок.

Для молибдена известны устойчивые оксиды: MoO_2 и MoO_3 , однако при обычной температуре на воздухе он не окисляется. При нагревании выше 600°C молибден взаимодействует с кислородом с образованием высшего оксида:

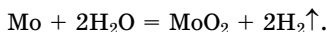


Молибден взаимодействует с галогенами: с фтором он реагирует при обычной температуре, а с хлором при нагревании с образованием высших галогенидов:



Молибден не взаимодействует с водородом, но при температуре выше 1200°C водород в нем растворяется.

Пары воды при 700°C окисляют Mo до MoO_2 :

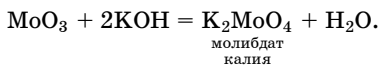


Кроме оксидов молибдена MoO_2 и MoO_3 известны также его нитриды MoN , Mo_2N , Mo_3N и карбиды MoC , Mo_2C .

Оксид молибдена (VI) проявляет типичные кислотные свойства. Он частично взаимодействует с водой и дает малорастворимую молибденовую кислоту:



Кроме того, он взаимодействует со щелочами. При этом получают соли молибдаты, например:



Применение.

Молибден — легирующий металл. Используется в производстве устойчивых к коррозии конструкционных и инструментальных сталей, сохраняющих твердость при высоких температурах. Он применяется также в производстве электроламп.

Молибден — микроэлемент. В последние годы стали применять растворимые соединения молибдена в качестве микроудобрений и стимуляторов роста растений. Молибден участвует в усвоении азота растениями, улучшает синтез фосфорорганических соединений, способствует усвоению кальция.

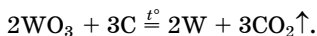
16.4. ВОЛЬФРАМ

Вольфрам в природе встречается в виде пяти стабильных изотопов: ^{180}W (0,135%), ^{182}W (26,41%), ^{183}W (14,14%), ^{184}W (30,64%), ^{186}W (28,41%). Известно также несколько радиоактивных изотопов, в том числе ^{181}W (период полураспада 145 дней).

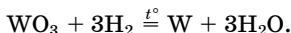
В литосфере содержится $6 \cdot 10^{-4}\%$ масс. вольфрама. Важнейшие минералы вольфрама: шеелит CaWO_4 , вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и некоторые другие. Из них выплавляют сплав с железом — ферровольфрам.

Получение.

Вольфрам впервые был получен в результате следующей реакции:



Сегодня чистый вольфрам получают методом порошковой металлургии, восстанавливая водородом из оксидов:



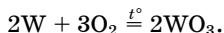
Физические свойства.

Вольфрам — светло-серый металл. Он кристаллизуется в виде кубической объемноцентрированной решетки, поддается различного рода механической обработке. Его физические свойства существенно зависят от степени очистки.

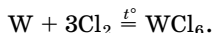
Химические свойства.

Вольфрам обладает слабо выраженными восстановительными свойствами и не образует оксидных пленок.

Вольфрам при обычной температуре на воздухе не окисляется. Однако для него известны устойчивые оксиды WO_2 и WO_3 . Их получают окислением металла кислородом при нагревании. Например, при температуре выше 600°C вольфрам взаимодействует с кислородом с образованием высшего оксида:

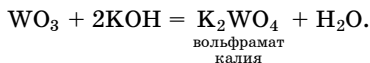


Вольфрам взаимодействует с фтором при обычной температуре, а с хлором — при нагревании с образованием высших галогенидов, например:



Из его бинарных соединений известны также нитриды вольфрама WN , W_2N и карбиды WC , W_2C .

Оксиды вольфрама практически не реагируют с водой. Они проявляют типичные кислотные свойства, в частности взаимодействуют со щелочами. При этом получаются соли, например:



Применение.

Вольфрам необходим в производстве быстрорежущих, инструментальных и конструкционных сталей. В виде карбидов вольфрам содержится в сверхтвердых сплавах (победит и др.). Его используют и в электротехнике.

17. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIA

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Элементы фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и астат (At), входящие в VIIA-подгруппу Периодической системы, называются галогенами (общее обозначение Hal). Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атомов — ns^2np^5 , что объясняет их большое сходство. Все они относятся к семейству *p*-элементов и являются типичными неметаллами (кроме астата).

Для образования устойчивой 8-электронной конфигурации атомам галогенов недостает одного электрона. Поэтому и из-за небольших радиусов они обладают большим сродством к электрону и высокой энергией ионизации (см. табл. 17.1). Наиболее значительна величина энергии ионизации у фтора, который является наиболее электроотрицательным элементом в Периодической системе и не проявляет положительных степеней окисления в своих соединениях. Остальные галогены имеют меньшую величину этой энергии и способны отдавать электроны. Поэтому, кроме типичной для всех галогенов степени окисления -1 , для хлора, брома и йода известны соединения, где они проявляют положительные степени окисления $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ (у хлора еще $+4$).

Как уже отмечалось, галогены обладают большим сродством к электрону, т. е. проявляют окислительные свойства. В подгруппе сверху вниз с увеличением радиуса атома способность галогена присоединять электрон уменьшается, т. е. уменьшается их окислительная активность, о чем свидетельствует снижение энергии сродства к электрону (см. табл. 17.1). Такое изменение окислительных свойств галогенов проявляется в реакциях, где галоген с меньшим порядковым номером всегда вытесняет галоген с большим порядковым номером из его бескислородных солей (см. далее).

Таблица 17.1

Основные характеристики элементов VIIA-подгруппы

Характеристика	F	Cl	Br	I	At
Валентные электроны	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Степени окисления в соединениях	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	(-1), +1, +3, +5, +7
Относительная атомная масса	18,988	35,453	79,909	126,904	[210]
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	0,144
Энергия ионизации, кДж/моль	1672	1248	1134	100	883
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	332,7	348,7	325	297	271
Относительная электроотрицательность	4,1	2,83	2,74	2,21	2,2
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{э}/2\text{э}}^0$, В	2,87	1,36	1,08	0,54	?
Плотность, г/см ³	1,11 (жидк.)	1,56 (жидк.)	3,12 (жидк.)	4,93 (тврд.)	?
Температура плавления, °C	-220	-101	-7	+133	+127
Температура кипения, °C	-188	-35	+59	+184	+317

Наличие одного неспаренного электрона на внешнем уровне обуславливает характерную для всех галогенов валентность 1. Кроме атома фтора, у которого нет d -подуровня, у всех остальных галогенов в возбужденном состоянии может увеличиваться число неспаренных электронов за счет их перехода с s -подуровня и p -подуровня на свободный d -подуровень. Соответственно числу неспаренных электронов атомы хлора, брома и йода могут проявлять валентность 3, 5 и 7.

Молекулы простых веществ при обычных условиях двухатомны (Hal_2), причем фтор и хлор — газы, бром — жидкость, йод и астат — твердые вещества. Связь между атомами ковалентная неполярная. По мере увеличения радиуса атома от Cl_2 к Br_2 и I_2 энергия связи в молекуле уменьшается. Однако F_2 выпадает из общей закономерности — прочность связи между атомами фтора меньше, чем между атомами хлора в молекуле Cl_2 . Это объясняется отсутствием свободных орбиталей на внешнем электронном уровне атома фтора, вследствие этого невоз-

можно дополнительное упрочняющее донорно-акцепторное взаимодействие между его атомами, как это может происходить в случае других галогенов.

Сверху вниз в подгруппе с ростом порядкового номера закономерно изменяются физические свойства простых веществ, в частности растут температуры плавления и кипения. Все галогены имеют большую летучесть. Объясняется это тем, что их молекулы удерживаются вместе лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Хотя эти силы нарастают в подгруппе сверху вниз, что приводит к повышению температур плавления и кипения, они остаются очень слабыми даже в кристаллах йода.

Так как молекулы галогенов неполярны, то все они (кроме фтора, который окисляет воду) малорастворимы в воде и гораздо лучше — в неполярных органических растворителях, например, в бензоле и четыреххлористом углероде.

Все элементы (кроме искусственно синтезированного радиоактивного металла астата) встречаются в природе, причем только в виде соединений. Они присутствуют в виде солей в земной коре и в виде анионов в морской воде.

17.2. ФТОР

Содержание фтора в земной коре составляет $9,5 \cdot 10^{-2}\%$ масс., в морской воде — $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ масс. Из солей фтора наиболее распространен флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 . Фтор в виде фторида кальция входит в состав природного минерала апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Он находится также в зубной эмали и костных тканях.

Получение.

Из-за высокой окислительной активности фтора в промышленности и в лаборатории его получают исключительно электролизом раствора фторида калия в безводном жидком фтороводороде. Процесс проводят при температуре около 100°C в никелевом электролизере с никелевым катодом и угольным анодом:



Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой для предотвращения взрыва при смешивании продуктов электролиза — водорода и фтора. Образующийся на внутренней поверхности стенок электролизера фторид никеля NiF_2 предохраняет аппарат от коррозии.

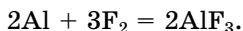
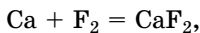
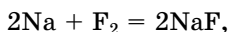
Физические свойства.

В обычных условиях фтор представляет собой бесцветный, обладающий резким запахом газ, который в толстых слоях окрашен в зеленовато-желтый цвет. Он сжижается при очень низкой температуре (см. табл. 17.1). Растворимость фтора не изучена, так как он реагирует практически со всеми растворителями.

Химические свойства.

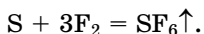
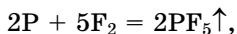
Фтор — самый активный из галогенов, сильнейший окислитель. Высокая химическая активность фтора, кроме указанного выше, объясняется и тем, что его молекула имеет низкую энергию связи (159 кДж/моль), в то же время в большинстве соединений фтора она отличается большой прочностью (200–600 кДж/моль).

Фтор реагирует при обычных температурах со всеми металлами, многие из которых в атмосфере фтора самовоспламеняются, выделяя большое количество теплоты (от 1000 до 3000 кДж), например:



Взаимодействие с некоторыми металлами (Pb, Cu, Ni) ограничивается образованием поверхностной пленки фтористого соединения, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления.

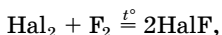
Так как фторпроизводные неметаллов обычно легколетучи, их образование не предохраняет поверхность неметалла от действия фтора. Поэтому взаимодействие его с неметаллами часто протекает значительно энергичнее, чем со многими металлами. Например, фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе и сгорают по реакциям



Взаимодействие с водородом сопровождается выделением большого количества тепла (547 кДж). Реакция протекает обычно со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте.

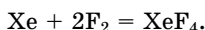
С азотом и кислородом в обычных условиях фтор непосредственно не соединяется.

При нагревании фтор окисляет другие галогены по схеме

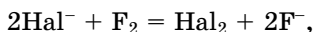


где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, причем в соединениях HalF степени окисления хлора, брома и йода равны +1.

При облучении фтор реагирует даже с благородными газами, например:

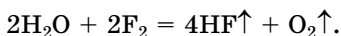
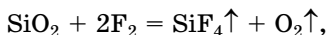


Фтор активно взаимодействует со сложными веществами. В частности, он может вытеснять другие галогены из их соединений с водородом или металлами, например:

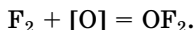


где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Фтор окисляет даже такие стойкие вещества, как кремнезем SiO_2 и воду:

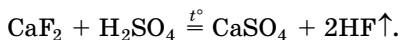


Образующиеся в последней реакции атомы кислорода соединяются не только друг с другом, но отчасти также с молекулами воды и фтора. Поэтому, помимо газообразного кислорода, в этой реакции всегда образуется пероксид водорода, а также фторид кислорода, в котором степень окисления кислорода +2:



ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ФТОРА

Промышленное получение фтороводорода HF основано на взаимодействии плавикового шпата CaF_2 с концентрированной серной кислотой:



Процесс проводят в стальных печах при 120–300°C. Части установок, служащих для поглощения фтороводорода, делают из свинца.

Фторид водорода — газ с резким запахом. Молекула HF сильно полярна (дипольный момент $\mu = 6,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и имеет большую склонность к ассоциации за счет водородных связей. Даже в газообразном состоянии фторид водорода состоит из смеси ассоциатов состава от $(\text{HF})_2$ до $(\text{HF})_6$ (мономерные молекулы HF

существуют лишь при высоких температурах выше 90°C). Поэтому он легко сжижается (при 19,5°C) в бесцветную жидкость с резким запахом, дымящую на воздухе и сильно раздражающую дыхательные пути.

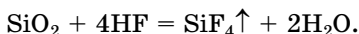
Жидкий фторид водорода — сильно полярный растворитель. Он сам неограниченно растворяется в воде. При этом происходит диссоциация молекул HF на ионы:



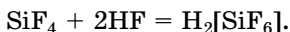
Раствор HF (фтороводородная, или плавиковая, кислота) является кислотой средней силы ($K_a = 6,7 \cdot 10^{-4}$). Образовавшиеся при диссоциации HF ионы F^- связываются с недиссоциированными молекулами HF с образованием комплексных ионов $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{H}_2\text{F}_3]^-$, $[\text{H}_3\text{F}_4]^-$, $[\text{H}_n\text{F}_{n+1}]^-$. Поэтому при нейтрализации фтороводородной кислоты образуются не фториды, а кислые соли типа $\text{K}[\text{HF}_2]$, $\text{K}[\text{H}_2\text{F}_3]$, $\text{K}[\text{H}_3\text{F}_4]$, $\text{K}[\text{H}_n\text{F}_5]$.

Хранят фтороводород и плавиковую кислоту в сосудах из полимерных материалов (каучука, полиэтилена, фторопласта, эбонита) или в стеклянных, покрытых изнутри слоем парафина.

Характерная особенность фтороводорода и фтороводородной кислоты — способность взаимодействовать с оксидом кремния (IV) с выделением газообразного фторида кремния:



В избытке плавиковой кислоты выделения фторида кремния не происходит, так как он взаимодействует с молекулами HF с образованием хорошо растворимой сильной гексафторокремниевой кислоты:



Фтороводородная кислота как типичная кислота взаимодействует с большинством металлов (кроме золота и платины), основными оксидами, основаниями и солями (реакции аналогичны приведенным ниже для хлороводородной кислоты). В присутствии сильных кислот в ней растворяются многие редкие металлы, которые не растворяются в других кислотах (Ti, Zr, Nb, Ta).

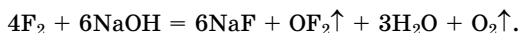
СОЛИ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Их получение и свойства типичны. Большинство солей плавиковой кислоты (фторидов) малорастворимы в воде. Хорошо растворимы лишь фториды натрия, калия, алюминия, олова и серебра.

Фторид-ион образует со многими металлами очень прочные комплексные ионы: FeF_6^{3-} , TiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} . Так, гексафторалюминат натрия Na_3AlF_6 даже в расплаве диссоциирует с образованием иона AlF_6^{3-} . Все соединения фтора токсичны.

КИСЛОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ФТОРА

Кислородсодержащих кислот фтор не образует, хотя соединения фтора с кислородом известны. Так, фторид кислорода OF_2 , кроме приведенной выше реакции, можно получить пропуская фтор в охлажденный 2% -ный раствор NaOH :



Помимо OF_2 и O_2 при этом всегда образуется озон и пероксид водорода.

При обычных условиях OF_2 — бесцветный газ с резким запахом озона. Фторид кислорода проявляет сильные окислительные свойства.

Применение.

Фтор применяют для синтеза различных хладагентов-фреонов (например, CCl_2F_2); для получения некоторых ценных фторопроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами. К ним относятся смазочные масла, выдерживающие высокую температуру, и так называемая «голубая кровь» — переносчик кислорода в организме.

Он используется для производства полимерных материалов — фторопластов (например, тефлона), устойчивых к воздействию кислот и щелочей.

Жидкий фтор и ряд его соединений применяют в качестве ракетного топлива.

Фтороводород используют для получения различных производных, а плавиковую кислоту — для получения фторидов, травления стекла, удаления песка с металлических отливок, при анализах минералов.

Фторид натрия добавляют в питьевую воду и зубные пасты для снижения заболеваемости кариесом зубов.

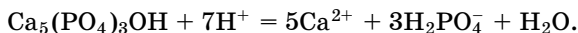
Фторид натрия и кремнефторид натрия Na_2SiF_6 используют для борьбы с вредными насекомыми, для консервации древесины.

Биологическая роль.

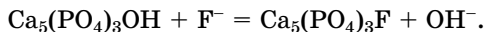
Масса фтора в организме человека составляет примерно 7 мг (около 10^{-50} масс.). Это микроэлемент. Соединения фтора встречаются в костной ткани, ногтях, зубах. Например, в состав зубов входит около 0,01% масс. фтора, причем большая часть приходится на

эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов.

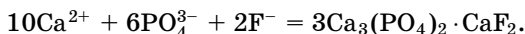
Кариес зубов начинается с образования поврежденного участка эмали в виде пятна. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение содержащегося в ней гидроксилапатита:



Полагают, что пока эмаль повреждена незначительно, введение фторида натрия способствует образованию фторапатита. Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксилапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита:



При этом происходит одновременно и подщелачивание среды ротовой полости, что способствует нейтрализации кислот, вырабатываемых бактериями. Кроме того, фторид-ионы способствуют осаждению фосфата кальция, ускоряя тем самым процесс реминерализации (образования кристаллов):



Фторирование воды при одновременном добавлении к ней солей натрия с целью доведения содержания фтора до нормы (1 мг/л) приводит к значительному снижению заболеваемости кариесом зубов.

В литературе отмечается, что вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается. При этом проявляются и другие симптомы хронического отравления фтором — повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма.

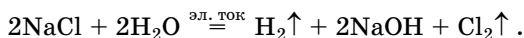
Токсическое действие избытка фторид-ионов на организм связано с образованием фторидных комплексов с катионами металлов, входящих в активные центры ферментов. В результате подавляется активность ферментов. Возникающее в этом случае заболевание называется флуорозом (фторозом).

17.3. ХЛОР

Содержание хлора в земной коре составляет $1,3 \cdot 10^{-2}\%$ масс., в морской воде — 1,8% масс. Широко известными природными соединениями хлора являются каменная соль NaCl, сильвинит KCl·NaCl и карналлит KCl·MgCl₂·6H₂O. Значительное количество хлоридов различных металлов содержится в природной воде. Хлор входит в состав зеленого вещества растений — хлорофилла.

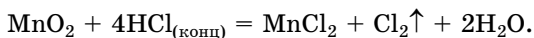
Получение.

В промышленности хлор получают электролизом растворов или расплавов хлоридов щелочных металлов. Обычно электролизу подвергают насыщенный водный раствор NaCl:



Теоретические оценки показывают, что при электролизе растворов хлоридов на аноде параллельно идут процессы окисления хлорид-иона ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) и воды ($E_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ В}$).

В лабораторных условиях хлор получают действием различных окислителей (PbO₂, MnO₂, KMnO₄, KClO₃, K₂Cr₂O₇) на концентрированную соляную кислоту, например:



Физические свойства.

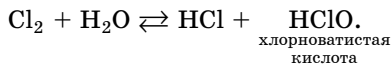
При обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета с резким запахом, ядовит. Он в 2,5 раза тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде. В 1 объеме воды при 20°C растворяется около 2 объемов хлора, однако одновременно протекает реакция его диспропорционирования (см. далее). Хлор хорошо растворим во многих органических растворителях, особенно в четыреххлористом углероде.

Химические свойства.

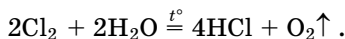
В отсутствие влаги хлор довольно инертен, но в присутствии даже ее следов его активность резко возрастает. Он непосредственно реагирует со всеми простыми веществами, за исключением кислорода, азота, углерода и благородных газов.

Взаимодействие хлора с водородом в обычных условиях практически не наблюдается. При нагревании эта реакция идет, но является обратимой. В то же время при освещении, например на прямом солнечном свете, их взаимодействие протекает со взрывом по цепному механизму.

Растворяясь в воде и частично реагируя с нею, хлор диспропорционирует с образованием равновесной смеси двух кислот, называемой хлорной водой:

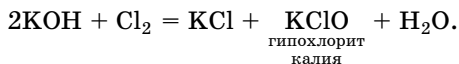


При нагревании хлорной воды из нее выделяется наряду с хлором и кислород:



Хлор в степени окисления 0, а также +1 в хлорноватистой кислоте и выделяющийся атомарный кислород обуславливают окислительное, дезинфицирующее и отбеливающее действие хлорной воды.

При взаимодействии хлора с холодными растворами щелочей образуются соответствующие соли соляной и хлорноватистой кислот:



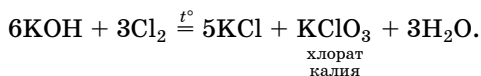
Полученный раствор называется жавелевой водой.

Обработывая хлором твердую гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получают хлорную (белильную) известь CaOCl_2 , представляющую собой смесь хлорида и гипохлорита кальция:



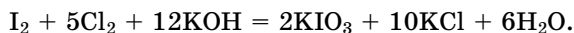
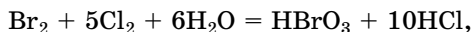
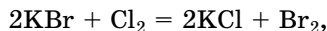
Жавелевая вода и хлорная известь обладают сильными окислительными свойствами благодаря наличию хлора в степени окисления +1 в составе гипохлорит-аниона ClO^- .

С горячими растворами щелочей хлор образует соли соляной и хлорноватой кислот, например:

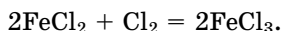
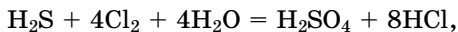


Образующийся хлорат калия называется бертолетовой солью.

Хлор, являясь более сильным окислителем, чем бром и йод, способен вытеснять их из соединений с водородом или металлами и даже окислять до более высокой степени окисления, например:

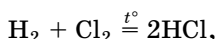


Хлор легко взаимодействует со сложными веществами-восстановителями, окисляя сульфиды, тиосульфаты, сульфиты до сульфатов, сероводородную кислоту — до серной, железо (II) — до железа (III), например:

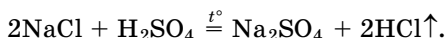


ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ХЛОРА

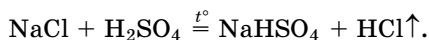
В промышленности хлороводород получают по реакции



а также действием концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия при высокой температуре:



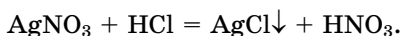
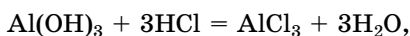
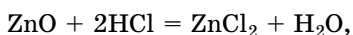
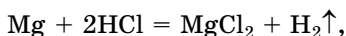
В лабораторных условиях его получают аналогично, но при слабом нагревании:



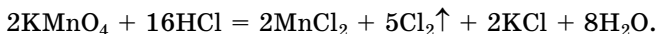
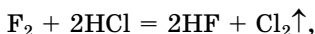
Хлороводород представляет собой бесцветный газ с резким, удушливым запахом, хорошо растворимый в воде. В 1 л воды при 0°C растворяется около 500 л HCl. Насыщенный при комнатной температуре водный раствор может содержать не более 42% HCl, а поступающий в продажу содержит 36–37%.

Раствор хлороводорода в воде называется хлороводородной, или соляной, кислотой. Это сильный электролит.

Как типичная кислота, она реагирует со всеми металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с основными и амфотерными оксидами, основными и амфотерными гидроксидами, солями (такие же реакции характерны и для хлороводорода), например:



Кроме свойств, присущих сильным кислотам, эта кислота характеризуется также восстановительными свойствами. В частности, концентрированная соляная кислота реагирует с различными сильными окислителями, такими как фтор, перманганат калия, диоксид марганца, хлорат калия, дихромат калия, с образованием хлора, например:



Соляную кислоту хранят и транспортируют в стальных цистернах, покрытых изнутри кислотоупорной резиной, или в стеклянных баллонах.

СОЛИ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Их получение и свойства описываются типичными для солей реакциями. Большинство из них хорошо растворяется в воде и полностью диссоциирует на ионы. Слаборастворимыми являются хлорид свинца PbCl_2 , хлорид серебра AgCl , хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 и хлорид меди (I) CuCl , что используется в качественном анализе.

Хлорид-ионы, как доноры электронных пар, являются типичными лигандами в комплексных соединениях, например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — хлориде хлоропентаамминкобальта (III) и в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ — тетрахлордидамминплатине (IV).

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Хлор образует четыре кислородсодержащих кислоты, некоторые свойства которых приведены в табл. 17.2.

Сравнивая свойства кислородсодержащих кислот хлора, можно сделать вывод, что с повышением степени окисления хлора растет устойчивость и сила этих кислот, но их окислительная активность понижается. Усиление кислотных свойств объясняется тем, что по мере увеличения числа атомов кислорода, соединенных с хлором, и увеличения степени окисления хлора прочность связи $\text{H}-\text{O}$ в ряду $\text{HO}-\text{Cl}$, $\text{HO}-\text{ClO}$, $\text{HO}-\text{ClO}_2$, $\text{HO}-\text{ClO}_3$ ослабевает.

При этом в ряду ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- устойчивость анионов возрастает. Это можно объяснить тем, что при переходе от ClO^- к

Таблица 17.2

**Значения констант диссоциации кислородсодержащих кислот
галогенов и стандартных электродных потенциалов
некоторых систем в водных растворах**

Название и формула кислоты	Степень окисления галогена	Константа диссоциации кислоты	Уравнение процесса восстановления	E^0 , В
Хлорноватистая, HClO	+1	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	1,63 1,49 0,40 0,88
Бромноватистая, HBrO	+1	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	1,59 1,34 0,45 0,76
Иодноватистая, HIO	+1	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$ $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	1,45 0,99 0,45 0,45
Хлористая, HClO_2	+3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,64 1,57
Хлорноватая, HClO_3	+5	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	1,47 1,45 0,63
Бромноватая, HBrO_3	+5	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	1,52 0,50 1,44 0,61
Иодноватая, HIO_3	+5	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,19 0,21 0,25 1,09
Хлорная, HClO_4	+7	10^{10}	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} = \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	1,39 1,38 0,56
Бромная, HBrO_4	+7	$\sim 10^{10}$?	?
Иодная, H_5IO_6	+7	$K_1 = 6,3 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 5,2 \cdot 10^{-13}$? ? ?	? ? ?

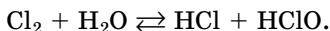
ClO_4^- увеличивается число валентных электронов хлора, принимающих участие в образовании связей. Особо устойчив ион ClO_4^- в котором все валентные электроны хлора принимают участие в образовании σ - и π -связей (см. схему):



Отмеченное ослабление окислительной способности кислот в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 прослеживается только при обычных условиях (комнатная температура, действие света). Здесь решающее значение имеет атомарный кислород, выделяющийся при разложении неустойчивых кислот при переходе от HClO_4 к HClO . Если же сравнивать окислительную способность этих кислот в других условиях, например в темноте, при более низких температурах, то, как и предсказывает теория, окислительная способность возрастает от HClO к HClO_4 , т. е. с повышением степени окисления хлора.

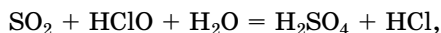
СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА (I)

Хлорноватистая кислота HClO , где хлор имеет степень окисления +1, образуется при взаимодействии хлора с водой:

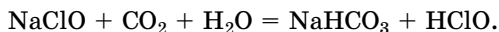


Нагревание смещает это равновесие вправо.

Судя по величине стандартного окислительно-восстановительного потенциала (см. табл. 17.2), хлорноватистая кислота является сильным окислителем. Это проявляется в следующих реакциях:



Как кислота она является слабой, поэтому даже угольная кислота вытесняет ее из растворов ее солей:



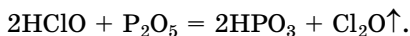
Хлорноватистая кислота очень неустойчива. В свободном состоянии она не выделена и даже в водном растворе под действием

света, тепла, некоторых катализаторов (например, солей кобальта) или при длительном стоянии распадается с выделением атомарного кислорода:



Как отмечалось выше, суммарный эффект окислительной активности атомарного кислорода и хлора в степени окисления +1 обуславливает сильные окислительные свойства хлорноватистой кислоты при обычных условиях (комнатная температура, действие света).

В присутствии водоотнимающих веществ (P_2O_5 , CaCl_2) из этой кислоты образуется желто-бурый газ Cl_2O с запахом, похожим на запах хлора:

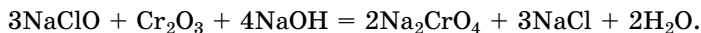
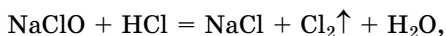


При действии Cl_2O на воду вновь образуется HClO , т. е. оксид хлора (I) является ангидридом хлорноватистой кислоты.

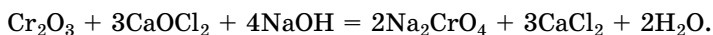
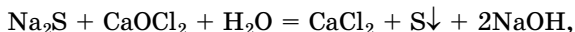
При нагревании хлорноватистая кислота диспропорционирует с образованием двух кислот — соляной и хлорноватой:



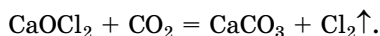
Соли хлорноватистой кислоты — гипохлориты — являются очень сильными окислителями (см. табл. 17.2). Это проявляется в следующих реакциях:



Хлорная известь — белый порошок с резким запахом — образуется при обработке хлором твердой гашеной извести и представляет собой смесь хлорида и гипохлорита кальция. Наличие в молекуле CaOCl_2 иона хлора со степенью окисления +1 обуславливает сильные окислительные свойства хлорной извести, например:

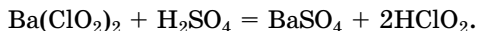


Под действием углекислого газа, содержащегося в воздухе, хлорная известь разлагается с выделением хлора:

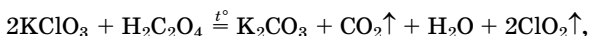


СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА (III)

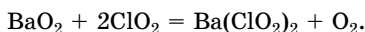
Хлористая кислота HClO_2 , в которой хлор находится в степени окисления +3, образуется при действии концентрированной серной кислоты на хлорит бария $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$:



Сам хлорит бария получают в две стадии. Сначала проводят реакцию взаимодействия бертолетовой соли KClO_3 со щавелевой кислотой:

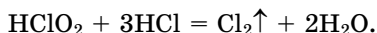


а далее реакцию пероксида бария с оксидом хлора (IV):

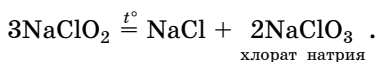


Кислота HClO_2 — неустойчивое соединение и в свободном виде не получена. Она существует только в растворе.

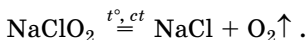
Это типичная кислота средней силы (см. табл. 17.2), сильный окислитель, особенно в кислой среде. Например, она окисляет соляную кислоту до свободного хлора:



Соли хлористой кислоты — хлориты — при нагревании диспропорционируют:

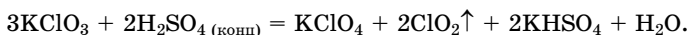


В присутствии катализатора MnO_2 хлориты разлагаются с выделением кислорода:

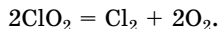


СОЕДИНЕНИЕ ХЛОРА (IV)

Известен диоксид хлора ClO_2 . Его обычно получают из хлоратов по реакции



Оксид хлора (IV) — зеленовато-желтый газ, неустойчив, разлагается со взрывом:

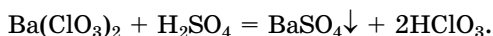


При диспропорционировании ClO_2 в щелочной среде образуются хлораты и хлориты:

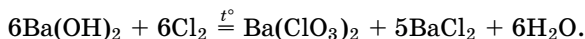


СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА (V)

Хлорноватую кислоту HClO_3 , где хлор имеет степень окисления +5, обычно получают по реакции

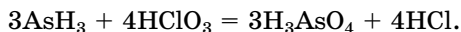


Ее соли — хлораты — образуются при пропускании хлора через горячий концентрированный раствор щелочи:



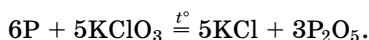
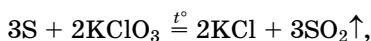
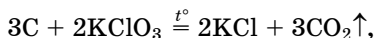
Хлорноватая кислота существует только в растворе, причем при концентрации 40% и выше разлагается со взрывом.

HClO_3 является сильной кислотой (см. табл. 17.2) и энергичным окислителем. Например, она окисляет арсин до мышьяковой кислоты:

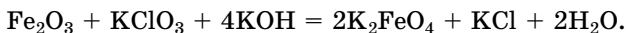
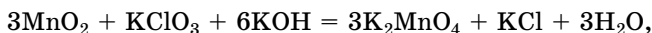


Однако ее окислительные свойства выражены слабее, чем у хлорноватистой и хлористой кислот.

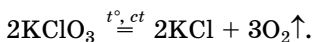
В противоположность хлорноватой кислоте, для ее солей — хлоратов — окислительные свойства в растворах не характерны. Наиболее распространенная соль — хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль) — является сильным окислителем в твердом состоянии. В этом состоянии она легко окисляет простые и сложные вещества. Так, с углем, серой и фосфором KClO_3 образует смеси, взрывающиеся при ударе:



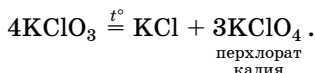
Хлорат калия окисляет также нитриты до нитратов, сульфиты и сульфиды — до сульфатов, галогениды — до свободных галогенов, оксиды марганца (IV) и железа (III) — до соединений соответственно марганца (VI) и железа (VI), например:



При термическом разложении бертолетовой соли в присутствии катализатора MnO_2 выделяется кислород:

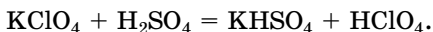


Если нагревать хлорат калия без катализатора, то он разлагается с образованием хлорида и перхлората калия:

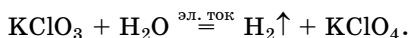


СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА (VII)

При обработке перхлоратов концентрированной серной кислотой образуется хлорная кислота HClO_4 , в которой хлор находится в высшей степени окисления +7:



Сам перхлорат калия в промышленности обычно получают электролизом раствора KClO_3 по реакции



Так как HClO_4 летуча и в вакууме перегоняется без разложения, ее легко выделить из реакционной смеси в свободном состоянии в виде бесцветной дымящей на воздухе жидкости. Таким образом, хлорная кислота является наиболее устойчивой из всех кислородсодержащих кислот хлора. Вместе с тем безводная HClO_4 при нагревании, встряхивании или контакте с восстановителями разлагается со взрывом. Разбавленные растворы хлорной кислоты вполне устойчивы и безопасны в работе.

При слабом нагревании в вакууме смеси безводной хлорной кислоты с фосфорным ангидридом P_2O_5 отгоняется бесцветная маслянистая жидкость, очень неустойчивая, взрывающаяся при ударе, которая представляет собой хлорный ангидрид Cl_2O_7 :



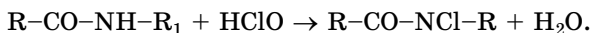
Хлорная кислота — одна из наиболее сильных кислот (см. табл. 17.2). В концентрированных растворах (более 77%) она является сильным окислителем. Например, бумага или вата при соприкосновении с такими растворами воспламеняются.

Применение.

Хлор используется для производства многочисленных неорганических и органических соединений: соляной кислоты, хлорной извести, лекарственных веществ, моющих средств, растворителей, красителей, пестицидов и инсектицидов. Большое количество хлора используют для отбеливания тканей и целлю-

лозы, идущей на изготовление бумаги. В цветной металлургии хлор используют для хлорирования руд, что является одной из стадий получения некоторых металлов.

Хлор применяют также для дезинфекции питьевой воды (1,5 г на 1 м³) и обеззараживания сточных вод. Бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием атомарного кислорода, так и с хлорирующим действием хлорноватистой кислоты HClO, образующейся при взаимодействии хлора с водой. Эта кислота разрушает (денатурирует) белки, из которых состоят микроорганизмы. При этом хлор замещает атомы водорода у азота в пептидных связях белка:



В результате нарушается вторичная структура белков, что приводит к гибели микроорганизмов.

Гипохлориты применяются в качестве основного компонента отбеливающих средств, что обусловлено протеканием на воздухе реакций образования хлорноватистой кислоты с последующим ее разложением с выделением атомарного кислорода, который разрушает пигменты красок.

Практический интерес как отбеливающее и дезинфицирующее средство, а также дешевый окислитель представляет белильная, или хлорная, известь CaOCl₂. Из нее во влажном воздухе выделяется хлорноватистая кислота (реакция аналогична приведенной выше для NaClO), которая и обуславливает отбеливающее и дезинфицирующее свойства хлорной извести. В агрохимическом анализе в качестве окислителя используют хлорную кислоту HClO₄.

Большое значение имеют различные хлорорганические продукты. Хлорсодержащие органические растворители, например дихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлороформ, применяют для экстракции жиров и обезжиривания металлов. На основе хлорорганических продуктов изготавливают различные пластические массы, синтетические волокна, каучуки, заменители кожи.

Соляную кислоту используют в производстве красителей, лекарственных, угольной кислоты, для получения хлора и водорода в лабораторных условиях. Ее применяют для травления металлов, очистки металлических поверхностей от продуктов коррозии, при проведении гидролиза древесины, в производстве солей соляной кислоты — хлоридов.

Хлорид калия KCl — ценное калийное удобрение. Кроме того, его используют в стекольной и химической промышленности. Хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ употребляют для приготовления охлаждающей смеси. Безводный CaCl_2 широко применяют в лабораторной практике для осушения газов и обезвоживания жидких органических веществ.

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ применяют как инсектицид. Хлорид ртути (II), или сулема, HgCl_2 — сильнейший яд. Разбавленные растворы сулемы используют для дезинфекции в медицине и как протравку семян в сельском хозяйстве. Хлорид ртути (I), или каломель, Hg_2Cl_2 применяют в медицине как противомикробное средство.

Хлорид натрия, или поваренная соль, NaCl — природное сырье химической промышленности. Он используется в производстве гидроксида натрия, соляной кислоты, хлора, хлорной извести, соды. Его применяют также в металлургической, кожевенной и мыловаренной промышленности. Хлорид натрия — приправа к пище и средство консервирования (квашения, соления) в пищевой промышленности.

Хлорид цинка ZnCl_2 применяют главным образом для пропитки древесины (шпал и телеграфных столбов) против гниения. Хлорная известь CaOCl_2 используется для дезинфекции, а в смеси с гипохлоритом натрия NaClO она входит в состав некоторых моющих средств и отбеливателей тканей. Хлорат калия KClO_3 применяется в производстве спичек, а также в пиротехнике.

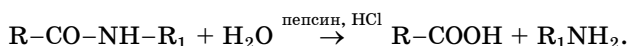
Хлораты натрия, магния и кальция — NaClO_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ — применяются как гербициды сплошного действия. Внесенные в почву они убивают вегетативные органы растений и семена. К сожалению, хлораты не обладают избирательным действием, т. е. одинаково ядовиты для сорных и культурных растений. Поэтому используют их для борьбы с сорняками только на участках, не занятых сельскохозяйственными культурами, например в парках и садах.

В медицине применяются хлорсодержащие противоопухолевые препараты цис-диамминдихлороплатина (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и цис-диамминтетрахлороплатина (IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Биологическая роль.

В организме человека содержится примерно 10 г хлора (0,15%). Хлорид-ионы играют важную биологическую роль и не обладают токсическим действием. Совместно с ионами натрия и калия они участвуют в создании осмотического давления и регуляции водно-солевого обмена.

Значительное количество хлорид-ионов, наряду с катионами H^+ и анионами $H_2PO_4^-$, HSO_4^- , содержится в желудочном соке. При этом концентрация хлорид-ионов значительно превышает концентрацию других анионов. Поэтому считается, что в желудочном соке содержится соляная кислота (ее массовая доля составляет около 0,3%). pH желудочного сока — от 1 до 3. Кислая среда желудочного сока необходима для перехода в активную форму фермента пепсина, обеспечивающего переваривание белков путем гидролитического расщепления пептидных связей (отсюда название фермента):



Для выработки соляной кислоты в желудке необходима поваренная соль $NaCl$. Суточная потребность человека в хлориде натрия составляет 5–10 г.

При недостаточном количестве соляной кислоты в желудке повышается pH и нарушается нормальное пищеварение.

При пониженной кислотности желудочного сока в медицинской практике используют разбавленный раствор соляной кислоты.

При воспалении желудка (гастрите), язвенной болезни секреция желудочного сока увеличивается, повышается его кислотность. Это заболевание требует специального лечения и обязательного уменьшения количества поваренной соли, потребляемой с пищей.

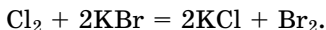
При недостатке жидкости в организме внутривенно вводят физиологические (изотонические) растворы, близкие по величине осмотического давления, солевому составу, pH и другим свойствам к сыворотке крови, в частности 0,9%-ный раствор $NaCl$ (а также 4,5%-ный раствор глюкозы и др.).

17.4. БРОМ

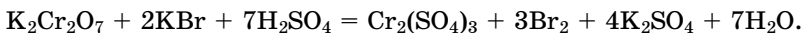
Содержание брома в земной коре составляет $3,7 \cdot 10^{-5}\%$ масс., в морской воде — $6,5 \cdot 10^{-3}\%$ масс. В свободном состоянии бром в природе не встречается. Он не образует также самостоятельных минералов, а его соединения (в большинстве случаев со щелочными металлами) являются примесями хлорсодержащих минералов, таких как каменная соль, сильвинит и карналлит. Соединения брома встречаются также в водах некоторых соляных озер и буровых скважин нефтеносных районов.

Получение.

В промышленности бром получают действием хлора на различные бромиды:



В лабораторных условиях бром получают действием различных окислителей на бромоводородную кислоту или ее соли в присутствии серной кислоты, например:

**Физические свойства.**

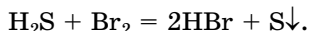
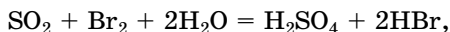
Бром — легколетучая красно-бурая жидкость с неприятным удушливым запахом, токсична. В 1 л воды при 20°C растворяется 35 г брома. В органических растворителях бром растворяется значительно лучше.

Химические свойства.

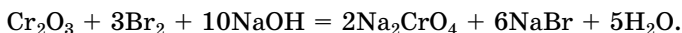
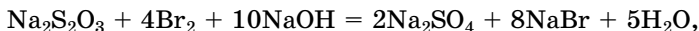
Химическая активность брома ниже, чем у фтора и хлора, но все же достаточно велика. Реакции брома с простыми веществами аналогичны приведенным для фтора и хлора, хотя все они протекают менее активно. Например, взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании.

Бром плохо растворяется в воде и, частично реагируя с нею, образует так называемую бромную воду, представляющую собой равновесную систему из брома, воды, бромоводородной и бромноватистой кислот. При взаимодействии брома с холодными растворами щелочей образуются соли бромоводородной и бромноватистой кислот, а с горячими растворами щелочей образуются соли бромоводородной и бромноватой кислот (реакции аналогичны приведенным выше для хлора).

Бром, как и хлор, является окислителем. Так, если сернистый газ или сероводород пропускать через бромную воду, то ее красно-бурая окраска исчезает:



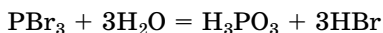
Тиосульфаты бром окисляет до сульфатов, соединения хрома (III) — до соединений хрома (VI), например:



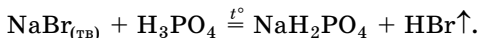
При взаимодействии брома с более сильными окислителями — хлором или фтором — он проявляет восстановительные свойства.

ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ БРОМА

Бромоводород получают гидролизом трибромид фосфора



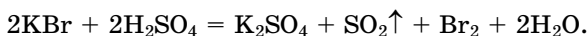
или действием на твердые бромиды щелочных металлов концентрированной фосфорной кислотой



Бромистый водород — бесцветный газ с резким запахом. В 1 л воды при 0°C растворяется около 500 л бромоводорода.

Химические свойства самого газа и его водного раствора — бромоводородной кислоты — аналогичны свойствам хлороводорода и соляной кислоты с той лишь разницей, что бромоводородная кислота является более сильной кислотой, а бромоводород — более сильным восстановителем.

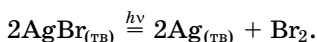
Из-за легкой окисляемости бромоводорода его нельзя получить действием концентрированной серной кислоты на бромиды при нагревании (как получают HF и HCl), так как серная кислота окисляет бромиды до свободного брома:



Как типичная кислота, HBr энергично взаимодействует с металлами, находящимися в ряду напряжений до водорода, основными и амфотерными оксидами, основными и амфотерными гидроксидами, солями (реакции аналогичны приведенным выше для соляной кислоты).

Большинство солей бромоводородной кислоты — бромидов — хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми солями являются бромид серебра AgBr, бромид ртути (I) Hg₂Br₂, бромид меди (I) CuBr и бромид свинца PbBr₂.

Важная особенность нерастворимых галогенов серебра — их способность реагировать на свету с образованием серебра и свободного галогена. Наиболее фоточувствительным является бромид серебра. Поэтому AgBr чаще всего используют в черно-белой фотографии, в основе которой лежит реакция



В процессе фиксации (закрепления) неразложившийся бромид серебра из фотоматериалов удаляется в виде растворимого комп-лексного соединения с тиосульфат-ионами:



Комплексные соединения с бромид-ионами в качестве лигандов аналогичны соединениям с хлорид-ионами.

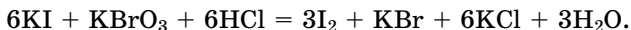
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМА

Эти соединения менее изучены, чем соответствующие соединения хлора. В частности, известна бромноватистая кислота HBrO , где бром находится в степени окисления +1. Ее, подобно хлорноватистой, получают взаимодействием брома с водой. Эта кислота слабая (см. табл. 17.2), неустойчивая, существует только в разбавленных водных растворах. Как HClO , при нагревании и на свету HBrO разлагается с выделением атомарного кислорода. Ее соли — гипобромиды — по свойствам подобны гипохлоритам. HBrO и гипобромиды являются более слабыми окислителями, чем соответствующие соединения хлора.

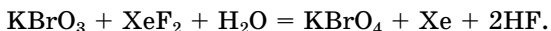
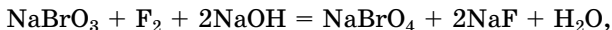
Кислородсодержащие соединения брома со степенью окисления +3 неустойчивы и изучены мало.

Бромноватую кислоту HBrO_3 , где бром имеет степень окисления +5, получают реакцией брома в воде с сильными окислителями (Cl_2 , HClO , концентрированной HNO_3). Сила кислоты HBrO_3 меньше, а устойчивость выше, чем у HClO_3 .

Броматы — соли бромноватой кислоты — так же, как и хлораты, являются сильными окислителями, особенно в кислой среде, например:



Бромная кислота HBrO_4 , где бром имеет степень окисления +7, в свободном состоянии не выделена. Она существует только в водных растворах. По силе эта кислота приближается к хлорной (см. табл. 17.2). Ее соли — перброматы — образуются при окислении броматов очень сильными окислителями, например:



Применение.

Бром используется для получения различных броморганических соединений, применяемых в лакокрасочных материалах и фармацевтической промышленности, в производстве некоторых пестицидов, отравляющих веществ слезоточивого действия (лакриматоров).

Бромоводородная кислота применяется для получения бромидов различных металлов, особенно бромида серебра, который используется в производстве светочувствительных кино- и фото-материалов.

Бромиды натрия и калия, а также бромкамфора применяются в медицине как успокаивающие средства при расстройствах нервной системы.

Соли бромноватой кислоты — броматы калия KBrO_3 или натрия NaBrO_3 — используют в количественном химическом анализе (броматометрия).

Биологическая роль.

Масса брома в организме человека составляет около 7 мг ($\sim 10^{-5}\%$). Он находится преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь в гипофизе.

Биологическая роль соединений брома в жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена. Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников.

При введении в организм бромид-анионов наиболее чувствительной к ним оказывается центральная нервная система. Они равномерно накапливаются в различных отделах мозга и действуют успокаивающе при повышенной возбудимости, т. е. обладают седативным действием.

Бромид-анионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Их токсичность невысока, однако вследствие медленного выведения из организма (в течение 30–60 суток) они могут приводить к развитию хронического отравления, которое называется бромизмом.

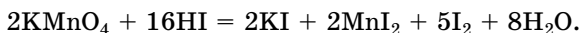
17.5. Йод

Содержание йода в земной коре составляет $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ масс., в морской воде — $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ масс. Соединения йода самостоятельных залежей не образуют, а встречаются в виде примесей к минералам хлора. Соли йода содержатся в водах буровых скважин. Заметные количества йода входят в состав некоторых морских

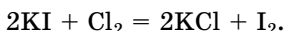
водорослей, зола которых может быть использована как сырье для получения йода.

Получение.

В лаборатории йод можно получить (аналогично получению хлора или брома) действием различных окислителей на иодоводородную кислоту, например:



В промышленности йод получают действием хлора на соли иодоводородной кислоты — иодиды, например:



Физические свойства.

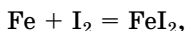
Йод представляет собой твердое темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При медленном нагревании он легко возгоняется, образуя фиолетовые пары.

Йод практически не растворим в воде. Гораздо лучше он растворяется в органических растворителях (бензоле, сероуглероде, эфире, спирте).

Химические свойства.

По химическим свойствам йод похож на хлор и бром, однако его окислительная активность ниже, о чем свидетельствует сопоставление стандартных электродных потенциалов (см. табл. 17.1).

Йод ведет себя как окислитель только в присутствии сильных восстановителей — активных металлов. Более слабые, чем у хлора и брома, окислительные свойства йода проявляются в реакции с железом, которое он переводит только в двухвалентное состояние:



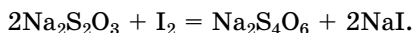
тогда как все остальные галогены окисляют железо до трехвалентного состояния, например FeF_3 и др.

Вследствие слабых окислительных свойств йод не реагирует с большинством неметаллов. С фосфором он взаимодействует только при нагревании с образованием трииодида PI_3 .

Взаимодействие йода с водородом происходит лишь при сильном нагревании (до 350°C). Реакция является эндотермической и обратимой.

Реакции йода со сложными веществами-восстановителями (SO_2 , H_2S) аналогичны приведенным для брома (см. п. 17.4). При

взаимодействии йода с тиосульфатами образуются не сульфаты, как в случае с хлором или бромом, а тетратионаты, что также свидетельствует о более слабых, по сравнению с другими галогенами, окислительных свойствах йода, например:

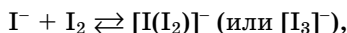


Способность окисляться (т. е. восстановительная активность) у йода выражена сильнее, чем у брома и хлора. Так, в отличие от всех остальных галогенов, которые не взаимодействуют с кислотами-окислителями, он окисляется концентрированной азотной кислотой:



Со щелочами йод реагирует аналогично хлору и бромю, образуя при обычной температуре соли иодоводородной и иодноватистой кислот, а при нагревании — соли иодоводородной и иодноватой кислот.

Йод практически не растворим в воде и не реагирует с ней даже при нагревании. По этой причине не существует иодной воды. Однако в водном растворе йодида калия йод растворяется. Увеличение растворимости молекулярного йода в воде в присутствии KI связано с образованием нестойкого комплексного три-йодид-иона красно-бурого цвета:



в котором комплексообразователем является иодид-ион, а лигандом — молекула йода.

С крахмалом йод образует комплекс синего цвета (качественная реакция на I_2). При нагревании синее окрашивание исчезает (комплекс разрушается) и появляется вновь при охлаждении раствора.

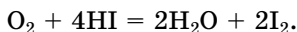
ВОДОРОДНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ЙОДА

Иодоводород получают гидролизом трийодида фосфора или действием на твердые йодиды щелочных металлов концентрированной фосфорной кислоты (реакции аналогичны приведенным выше для HBr).

Иодоводород — бесцветный газ с резким запахом. В 1 л воды растворяется около 500 л иодоводорода, образуя иодоводородную

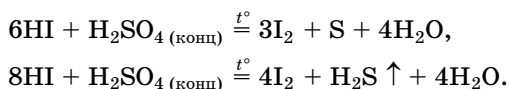
кислоту. Она значительно сильнее соляной и бромоводородной кислот.

Химические свойства иодоводорода и иодоводородной кислоты аналогичны свойствам хлороводорода, соляной и бромоводородной кислот. Различие в восстановительных свойствах галогеноводородных кислот проявляется при их взаимодействии с кислородом. Иодоводородная кислота постепенно окисляется кислородом воздуха с выделением йода, вследствие чего ее раствор окрашивается в бурый цвет:



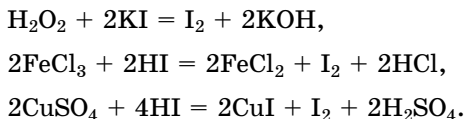
На свету окисление происходит более энергично, чем в темноте, поэтому растворы иодоводородной кислоты хранят в темной стеклянной посуде. (Заметим, что бромоводородная кислота взаимодействует с кислородом менее активно, а соляную кислоту он вообще не окисляет.)

Увеличение восстановительной активности галогенид-ионов в ряду Cl^- , Br^- , I^- проявляется и в реакциях галогеноводородов с серной кислотой. Так, HF и HCl с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют. HBr восстанавливает H_2SO_4 при нагревании до сернистого газа (реакция приведена выше), а HI — до серы и даже до сероводорода:



Именно поэтому иодоводород действием серной кислоты на иодиды получить нельзя.

Иодид-ион можно окислить бромом, пероксидом водорода и даже такими слабыми окислителями, как соли железа (III) и меди (II), например:

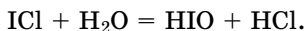


Большинство солей иодоводородной кислоты — иодидов — хорошо растворимы в воде. Нерастворимыми являются иодид серебра AgI , иодид ртути (I) Hg_2I_2 , иодид меди (I) CuI и иодид свинца PbI_2 , что используется в химическом анализе.

Иодид-ион является самым активным из галогенид-ионов акцептором электронных пар. Он образует наиболее прочные соединения среди аналогичных ацидокомплексов, например $[\text{HgCl}_4]^{2-}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЙОДА

Эти соединения еще менее изучены, чем соответствующие соединения брома. Иодноватистая кислота HIO , где йод находится в степени окисления +1, образуется в реакции



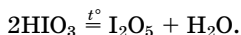
Эта кислота слабая (см. табл. 17.2), неустойчивая, существует только в разбавленных водных растворах. Как и HClO , при нагревании и на свету HIO разлагается с выделением атомарного кислорода.

Кислородсодержащие соединения йода со степенью окисления йода +3 неустойчивы и малоизучены.

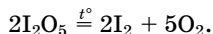
Иодаты (соли иодноватой кислоты HIO_3), где йод имеет степень окисления +5, получают в водных растворах при действии на йод сильных окислителей. Бесцветные кристаллы HIO_3 получают при действии на иодаты концентрированной серной кислоты.

Как уже отмечалось, в ряду HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3 кислотные и окислительные свойства ослабевают, а устойчивость, наоборот, повышается. Так, если HClO_3 существует только в растворе, то HIO_3 можно выделить в свободном состоянии.

При осторожном нагревании кристаллов HIO_3 до 200°C получают бесцветные кристаллы оксида йода (V) I_2O_5 :

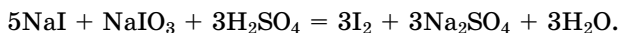


Иодноватый ангидрид проявляет окислительные свойства. При нагревании выше 300°C он распадается на йод и кислород:

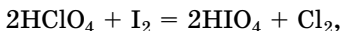


Соли иодноватой кислоты — иодаты — значительно устойчивее соответствующих хлоратов и броматов. В частности, некоторые из иодатов встречаются в природе: KIO_3 — как примесь к чилийской селитре, а NaIO_3 — в виде самостоятельного минерала лаутарита.

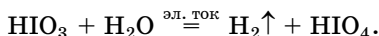
Иодноватая кислота и иодаты являются окислителями, но более слабыми, чем соответствующие соединения брома:



Иодная кислота HIO_4 , где йод в степени окисления +7, и ее соли, периодаты, хорошо изучены. Кислота может быть получена действием HClO_4 на йод:



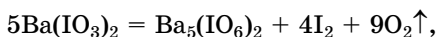
или электролизом раствора HIO_3 :



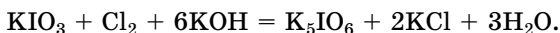
Иодная кислота устойчива. Ее можно выделить из раствора в свободном состоянии в виде бесцветных кристаллов состава $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот гидрат следует рассматривать как пятиосновную кислоту H_5IO_6 (ортоиодную), так как в нем все пять атомов водорода могут замещаться атомами металлов с образованием солей, например Ag_5IO_6 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$.

Кислотные свойства H_5IO_6 выражены слабее, а окислительные — сильнее, чем у HClO_4 и HBrO_4 . При ее нейтрализации обычно образуются кислые соли — гидропериодаты.

Периодаты получают из иодатов либо диспропорционированием, например:



либо окислением хлором в щелочной среде, например:



Применение.

Йод используют в лабораторной практике и медицине. Он входит в состав фармацевтических препаратов, восполняющих недостаток йода в организме человека. Для обработки ран и лечения внутрикожных воспалений используется 5%-ный водно-спиртовой раствор йода.

Химизм антисептического и дезинфицирующего действия йода во многом аналогичен действию хлора. Так, йод, подобно хлору, замещает водородные атомы у атомов азота в молекулах белков микроорганизмов. Это приводит к нарушению вторичной структуры белков и к гибели микроорганизмов.

Растворы йода и иодидов используют в количественном химическом анализе (иодометрия и иодиметрия).

Биологическая роль.

В организме человека содержится около 25 мг ($4 \cdot 10^{-5}\%$) йода, причем больше половины содержится в щитовидной железе. Почти весь йод в ней находится в связанном состоянии в виде гормонов тироксина и трийодтиронина и только 1% его находится в виде иодид-ионов.

Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) связана с уменьшением ее способности накапливать иодид-ионы, а также с недостатком в пище йода (эндемический зоб). При эндемическом зобе назначают его препараты: иодид калия или иодид натрия в дозах, соответствующих суточной потребности человека в йоде (0,001 г иодида калия). В районах, где имеется дефицит йода, для профилактики эндемического зоба добавляют к поваренной соли NaI или KI (2,5 г иодид-иона на 100 кг соли NaCl).

При повышенной активности щитовидной железы (гипертиреоз) вследствие избыточного синтеза тиреоидных гормонов наблюдается увеличенная скорость метаболических процессов. При гипертиреозе для лечения применяется KI. При эндемическом зобе иодид-анион используют для синтеза гормонов, в то время как при гипертиреозе он тормозит иодирование тирозина йодом.

**17.6.
АСТАТ**

Радиоактивный элемент астат (At) получают путем искусственно осуществляемых ядерных реакций. Астат в природе практически не встречается (ничтожные количества астата обнаружены в продуктах естественного распада урана и тория).

Свойства астата были изучены методами радиохимии. Обнаружено, что он растворяется в органических растворителях.

Показано также, что соединение астата с серебром AgAt не растворимо в воде.

18. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIВ

18.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

VIIВ-подгруппа, или подгруппа марганца, содержит три элемента: марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). Электронная формула внешних валентных уровней: $(n - 1)d^5ns^2$. Из нее следует, что наиболее устойчивой степенью окисления для них является +2, так как наполовину заполненная d -оболочка отличается повышенной устойчивостью. В то же время все элементы проявляют и высшую степень окисления +7, равную номеру группы (табл. 18.1).

Кроме того, для всех элементов существует равная вероятность существования и других положительных степеней окисления в интервале от +2 до +7. Соответствующие соединения получены для марганца и технеция, однако стабильность их сильно отличается. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +7, а для технеция +4, +6 и +7.

Для рения наиболее устойчивы производные в высшей степени окисления +7. Устойчивость соединений элементов в высшей степени окисления вообще характерна для элементов побочных подгрупп, находящихся в нижних периодах Периодической системы.

Как следует из таблицы, свойства технеция и рения гораздо ближе друг к другу, чем свойства марганца. Об этом свидетельствуют значения относительной электроотрицательности, стандартных электродных потенциалов и потенциалов ионизации. Это объясняется близкими значениями атомных радиусов технеция и рения вследствие лантаноидного сжатия.

Обращает на себя внимание также аномально высокое значение первого потенциала ионизации для рения. Это связано с проникновением $6s$ -электронов сквозь заполненную $4f$ -оболочку. По плотности марганец близок к железу, технеций к свинцу, а рений к наиболее тяжелым металлам типа осмия. Все три металла являются тугоплавкими, причем температура

Т а б л и ц а 18.1

Основные характеристики элементов VIIВ-подгруппы

Характеристика	Mn	Tc	Re
Валентные электроны	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Степени окисления в соединениях	+2, (+3), +4, (+5), (+6), +7	(+2), (+3), +4, (+5), +6, +7	(+3), (+4), (+6), +7
Относительная атомная масса	54,94	[99]	186,20
Радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Энергия ионизации, кДж/моль	717,4	702	760
Относительная электроотрицательность	1,5	1,9	1,9
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{O}^{2+}/\text{O}}^0$, В	-1,18	+0,4	+0,3*
Плотность, г/см ³	7,44	11,49	21,02
Температура плавления, °С	1962	2172	3180
Температура кипения, °С	2080	4877	5627

* $E_{\text{O}^{3+}/\text{O}}^0$.

плавления в ряду Mn, Tc, Re повышается. Это говорит об увеличении ковалентного вклада в химическую связь в кристаллах металлов.

По химической активности марганец и его аналоги заметно отличаются. Марганец является активным металлом и в ряду стандартных электродных потенциалов располагается между магнием и цинком. Например, с кислородом, серой и галогенами марганец взаимодействует при небольшом нагревании, давая соединения Mn (II).

Технеций и рений относятся к благородным металлам и в ряду стандартных электродных потенциалов находятся после водорода. Поэтому они взаимодействуют с неметаллами только при сильном нагревании. В отличие от марганца технеций и рений не взаимодействуют с кислотами-неокислителями.

Марганец при взаимодействии с кислотами всегда образует соли марганца (II), что говорит о том, что эта степень окисления является для него наиболее устойчивой в кислой среде. Производные марганца с более высокой степенью окисления в кислой среде являются сильными окислителями.

В противоположность этому для рения и технеция в кислой среде наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +7. При этом соединения с более низкой степенью окисления являются восстановителями.

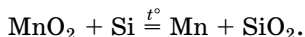
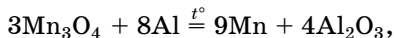
Сила кислот сверху вниз в ряду HMnO_4 , HTcO_4 , HReO_4 , как и в других подгруппах, уменьшается.

18.2. МАРГАНЕЦ

Марганец — довольно распространенный элемент, из тяжелых металлов в этом плане он уступает только железу. Его содержание в земной коре составляет 0,09% масс. Важнейшие руды марганца — пиралюзит $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 . Марганец часто встречается и в железных рудах.

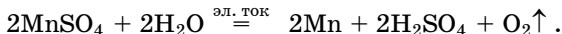
Получение.

Марганец восстанавливают из его оксидов алюминием или кремнием:



Основную массу марганца получают при восстановлении смеси железных и марганцевых руд в виде ферромарганца (60–90% Mn; 40–10% Fe), который применяют при получении легированных сталей.

Очень чистый Mn получают электролизом водных растворов его солей (MnSO_4 или MnCl_2), например:



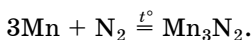
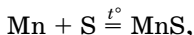
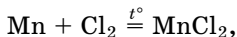
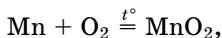
Физические свойства.

Марганец — серебристо-белый, твердый и хрупкий металл. По плотности он близок к железу.

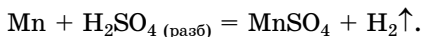
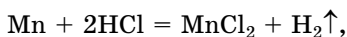
Химические свойства.

В ряду стандартных электродных потенциалов марганец располагается между магнием и цинком и является довольно активным металлом. Однако в компактном состоянии его активность сильно снижена за счет пассивации поверхности пленкой оксида Mn_2O_3 . Это пленка становится еще более плотной, если марганец выдержать в концентрированной азотной кислоте.

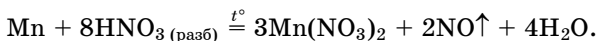
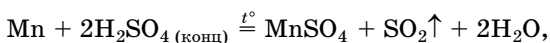
При нагревании марганец более активен, особенно в порошкообразном состоянии. В этих условиях он реагирует с кислородом, галогенами, серой и азотом, например:



Из разбавленных кислот марганец энергично вытесняет водород, например:



При взаимодействии марганца с кислотами-окислителями образуются оксиды серы и азота, например:

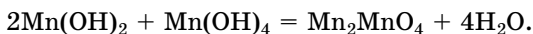


Со щелочами марганец и его аналоги не взаимодействуют.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

Марганец образует пять простых оксидов: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 и один смешанный: Mn_3O_4 , или $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$. С повышением степени окисления свойства оксидов закономерно изменяются: MnO и Mn_2O_3 — основные, MnO_2 — амфотерный, MnO_3 и Mn_2O_7 — кислотные.

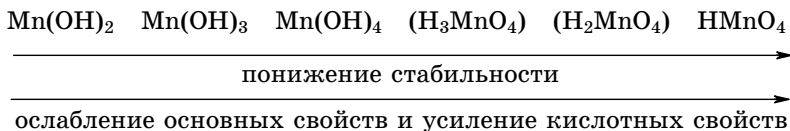
Все оксиды марганца, кроме Mn_2O_7 и Mn_3O_4 , можно получить окислением на воздухе его низшего оксида MnO при разных температурах. Смешанный оксид Mn_3O_4 образуется при взаимодействии гидроксида марганца (II) и гидроксида марганца (IV):



Данная реакция показывает, что Mn_3O_4 фактически является солью марганца (II) и марганцоватистой кислоты H_4MnO_4 .

Все оксиды марганца, кроме высшего, представляют собой тугоплавкие кристаллические вещества. Высший оксид Mn_2O_7 представляет собой жидкость.

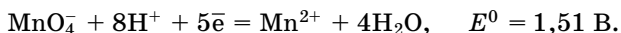
Оксидам марганца соответствуют шесть гидратных форм. Изменение их свойств можно представить в виде схемы (формулы гидроксидов, не выделенных в свободном состоянии, приведены в скобках):



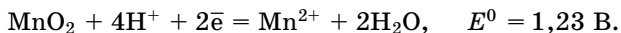
Так как все оксиды марганца, кроме высшего, не взаимодействуют с водой (Mn_2O_3 водой разлагается), гидроксиды и кислоты марганца получают косвенным путем.

Многообразие степеней окисления марганца и различная их устойчивость в кислой, нейтральной и щелочной среде позволяют проследить четкую закономерность в проявлении окислительно-восстановительных свойств его соединений.

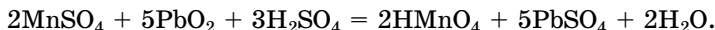
В кислой среде наиболее устойчивы производные Mn (II) . Поэтому соединения марганца с более высокими степенями окисления в кислой среде должны проявлять окислительные свойства, причем сила окислителя тем больше, чем выше степень окисления марганца. Так, перманганат калия в кислой среде вообще является одним из наиболее сильных окислителей. Полуреакцию его восстановления можно записать следующим образом:



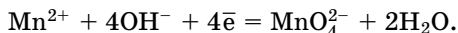
Диоксид марганца является более слабым окислителем, что видно из величины его стандартного окислительно-восстановительного потенциала:



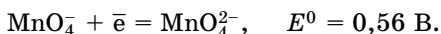
Производные Mn (II) в кислой среде могут выступать в качестве восстановителей, однако только под воздействием энергичных окислителей (имеющих $E^0 > 1,51 \text{ В}$), например диоксида свинца ($E^0 = 1,685 \text{ В}$):



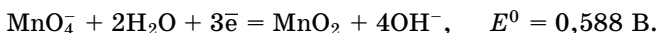
В сильнощелочной среде производные Mn (II) являются восстановителями, окисляясь до соединений Mn (VI) , производные которого в щелочной среде наиболее устойчивы. Полуреакция окисления двухвалентного марганца записывается следующим образом:



Окислительная активность перманганат-иона MnO_4^- в щелочной среде существенно ниже, поскольку восстанавливается он при этом лишь до манганат-иона MnO_4^{2-} :



В нейтральной и слабощелочной среде у марганца наиболее стабильна степень окисления +4. Поэтому соединения марганца, отвечающие более низким степеням окисления, обладают восстановительными свойствами, а производные марганца в более высоких степенях окисления проявляют окислительные свойства. Во всех случаях продуктом реакции является MnO_2 , например:

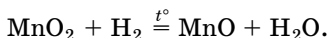


СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (II)

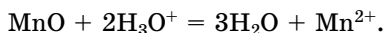
Оксид марганца (II) MnO можно получить термическим разложением его карбоната или оксалата, например:



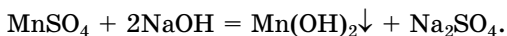
MnO можно получить также восстановлением оксида марганца (IV), например:



Основной оксид MnO не растворяется в воде и щелочах, но легко растворяется в кислотах:



Из растворов солей марганца (II) под действием щелочей получают его гидроксид в виде белого студенистого осадка, например:

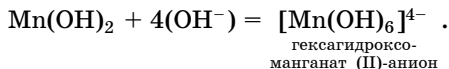


Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$, в отличие от солей, легко окисляется кислородом воздуха:



т. е. проявляет восстановительные свойства.

Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ характеризуется преимущественно основным характером, хотя в жестких условиях (сильное длительное кипячение с растворами щелочей) он проявляет некоторые признаки амфотерности, образуя анионные гидроксокомплексы, например:



Из гидроксоманганатов (II) выделены в свободном состоянии $K_4[Mn(OH)_6]$, $Ba_2[Mn(OH)_6]$ и некоторые другие. Все они в водных растворах разрушаются.

В кислой среде $Mn(OH)_2$ легко образует аквакомплексы и соли марганца (II) практически со всеми известными анионами. Из водных растворов они кристаллизуются обычно в виде кристаллогидратов, например $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, что свидетельствует о довольно высокой координационной активности марганца (II). Его координационное число обычно равно 6.

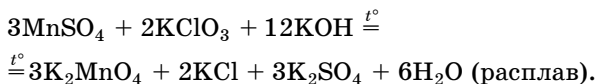
Большинство солей марганца (II) хорошо растворимо в воде. При растворении они диссоциируют, образуя аквакомплексы $[(Mn(OH)_2)_6]^{2+}$, придающие растворам бледно-розовую окраску. Такого же цвета и кристаллогидраты марганца (II), например $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Хотя соли Mn (II), в отличие от его гидроксида, устойчивы к действию кислорода воздуха, при действии более сильных окислителей они проявляют восстановительные свойства, например:



Эта реакция используется как качественная на соединения марганца (II).

В сильнощелочной среде при окислении соединений марганца (II) образуются манганаты. Так, в расплаве идет реакция

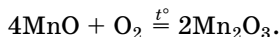


СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (III)

Соединения марганца (III) устойчивы только в сухом виде. Оксид марганца (III) Mn_2O_3 образуется при длительном нагревании диоксида марганца:

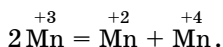


Его также можно получить окислением на воздухе при $600^\circ C$ низшего оксида MnO :



Известен также фторид марганца (III) MnF_3 . Хлорид марганца (III) существует только в виде двойных солей $MnCl_3 \cdot 2KCl$.

В водных растворах солеобразные соединения Mn (III) гидролизуются, диспропорционируя по схеме

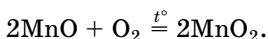


В присутствии окислителей или восстановителей они переходят, соответственно, в соединения Mn (IV) или Mn (II).

В кислой среде Mn (III) — довольно сильный окислитель ($E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51 \text{ В}$). В нейтральной и щелочной средах Mn (III) — восстановитель. Стабильность Mn (III) повышается за счет комплексообразования. Сульфат марганца $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ неустойчив, однако двойные соли вполне стабильны, например $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

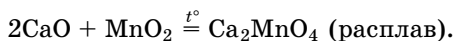
СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (IV)

Наиболее устойчивым из оксидов марганца является оксид марганца (IV). Его можно получить окислением на воздухе металлического марганца или оксида марганца (II) при нагревании, например:



Это довольно инертное соединение, не растворимое в воде. По химическим свойствам это амфотерный оксид.

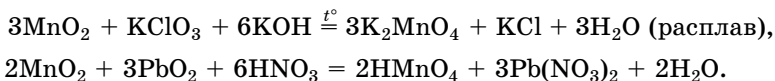
При сплавлении MnO_2 с щелочами или основными оксидами образуются манганиты — соли марганцоватистой кислоты H_4MnO_4 :



MnO_2 — сильный окислитель, поэтому с кислотами-восстановителями он не образует соединений Mn (IV), а восстанавливается до Mn (II), например:

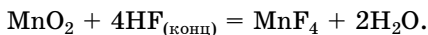


Однако с наиболее сильными окислителями он ведет себя как восстановитель, например:



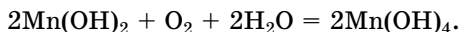
В этом проявляется окислительно-восстановительная двойственность MnO_2 .

Единственная кислота, с которой MnO_2 взаимодействует, давая соль, — плавиковая. Эта реакция идет при охлаждении:



Известна также соль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, получаемая окислением MnSO_4 , которая в воде полностью гидролизуеться.

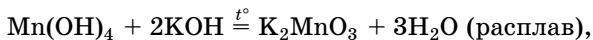
Гидроксид марганца (IV) можно получить окислением на воздухе гидроксида марганца (II):



$\text{Mn}(\text{OH})_4$ является амфотерным гидроксидом. Однако и основная, и кислотная функции выражены у него слабо.

Соли, отвечающие кислотным свойствам $\text{Mn}(\text{OH})_4$, называются манганитами, а сам гидроксид в этом случае рассматривается как марганцоватистая кислота.

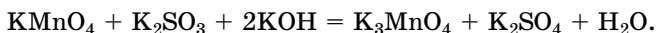
Соли получают как нейтрализацией растворов, так и сухим путем — прокаливанием диоксида марганца с оксидами металлов, например:



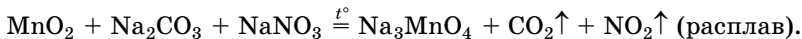
Манганиты неустойчивы и их трудно выделить в чистом виде.

СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (V)

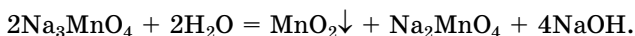
Производные марганца (V) можно получить, восстанавливая перманганаты в щелочной среде при охлаждении до 0°C , например:



При сплавлении диоксида марганца с содой и селитрой на воздухе также появляется характерное голубое окрашивание, свойственное производным MnO_4^{3-} :

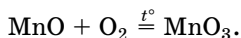


В растворе соли марганца (V) — гипоманганаты — легко диспропорционируют, например:

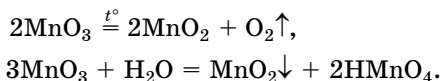


СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (VI)

Оксид марганца (VI) можно получить окислением оксида марганца (II) кислородом при сильном нагревании:



Соединения Mn (VI) неустойчивы. Например, оксид марганца (VI) разлагается при слабом нагревании и диспропорционирует под действием воды:

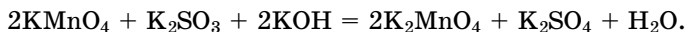


Оксиду MnO_3 соответствует слабая марганцовистая кислота H_2MnO_4 , которую нельзя выделить, так как манганат-анион MnO_4^{2-} устойчив лишь в сильнощелочной среде. В нейтральной и кислой средах он диспропорционирует:



Особенно легко этот процесс происходит в кислой среде, поэтому марганцовистая кислота никогда не образуется.

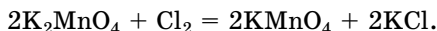
Соли марганцовистой кислоты — манганаты — получают восстановлением перманганатов в щелочной среде, например:



Их можно получить сплавлением двуокиси марганца со щелочами в присутствии окислителей, например:

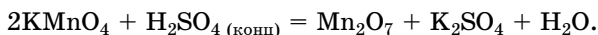


Все манганаты имеют темно-зеленую окраску. Они являются сильными окислителями. Однако при действии более сильных окислителей манганаты окисляются до перманганатов — солей марганцевой кислоты, например:



СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (VII)

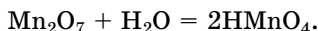
Высший оксид марганца Mn_2O_7 можно получить только при взаимодействии перманганата калия с концентрированной серной кислотой:



Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — зеленовато-бурая, маслянистая жидкость, сильнейший окислитель. Если не применять специальных мер, то он разлагается со взрывом:

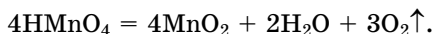


Оксид марганца (VII) энергично реагирует с водой, образуя марганцевую кислоту:



Это довольно сильная кислота, по силе сравнимая с соляной кислотой.

Марганцевая кислота неустойчива и существует лишь в растворах с концентрацией не более 20%. При больших концентрациях раствора она разлагается с выделением кислорода:



Соли марганцевой кислоты называют перманганатами. Большинство из них хорошо растворимо в воде. Наибольшее значение имеет перманганат калия KMnO_4 .

И марганцевая кислота, и ее соли окрашены в малиново-фиолетовый цвет, свойственный перманганат-аниону MnO_4^- .

Все перманганаты, так же как и сама кислота, — сильные окислители. Продукты восстановления зависят от кислотности среды. Полуреакции можно записать следующим образом:

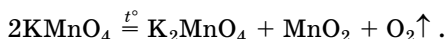
в кислой среде: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 1,51 \text{ В}$;

в нейтральной среде:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$, $E^0 = 1,23 \text{ В}$;

в сильнощелочной среде: $\text{MnO}_4^- + 1\text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$, $E^0 = 0,56 \text{ В}$.

При нагревании перманганатов идет внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция разложения, например:



Эта реакция используется как лабораторный способ получения кислорода.

Применение.

Главная область применения марганца — это черная и цветная металлургия, где он используется как легирующий ме-

талл и раскислитель. Марганец придает железным сплавам коррозионную стойкость, твердость, устойчивость к ударам и трению.

В цветной металлургии широко используются марганцовистые бронзы, латуни, а также сплавы с магнием и алюминием. Сплавы марганца с никелем и медью (манганиты) применяются в электроизмерительных приборах.

Двуокись марганца (пиралюзит) применяется для получения марганца, для осветления стекла, как дешевый окислитель, как катализатор, как деполяризатор в сухих гальванических батареях, а также в спичечном производстве, производстве олиф и красок.

Оксид, сульфат и нитрат марганца (II) являются компонентами микроудобрений.

Перманганат калия (марганцовка) используется в медицине и ветеринарии как бактерицидное средство. Как окислитель перманганат калия используется в аналитической химии (перманганатометрия) и в химических синтезах.

Биологическая роль.

Марганец является биогенным элементом, одним из 10 металлов жизни. В теле человека его содержится около 12 мг ($1,6 \cdot 10^{-5}\%$). В организме он существует только в виде Mn^{2+} , образуя комплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами, а также со многими ферментами. Например, ионы Mn^{2+} образуют комплексы с аргиназой — ферментом, участвующим в цепи реакций превращения токсичного аммиака (продукта превращения аминокислот) в нетоксичную мочевины.

Ионы Mn^{2+} вместе с ионами Mg^{2+} осуществляют также активацию ферментов-нуклеаз, которые катализируют гидролиз нуклеиновых кислот ДНК и РНК.

Атомные радиусы ионов Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} близки, поэтому марганец может замещать магний в его соединении с АТФ, а также железо в порфириновом комплексе эритроцита и цинк в цинкзависимых ферментах. Поэтому избыток марганца токсичен для организма.

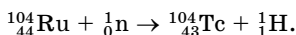
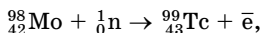
Перманганат калия $KMnO_4$ для живых организмов является ядом, так как он окисляет органические вещества. При этом $KMnO_4$ восстанавливается до MnO_2 , образующего с белками комплекс бурого цвета. На этом основано антисептическое, кровеостанавливающее и прижигающее действие перманганата калия.

18.3. ТЕХНЕЦИЙ

Технеций находится в природе в ничтожных количествах как один из нестабильных продуктов распада урана.

Получение.

Технеций получают путем ядерных реакций, облучая молибден или рутений нейтронами:



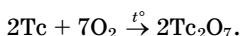
Основную массу технеция получают в ядерных реакторах атомных электростанций.

Физические свойства.

Технеций в свободном состоянии представляет собой серебристо-белый металл. По плотности технеций близок к свинцу. Это довольно тугоплавкий металл.

Химические свойства.

Технеций взаимодействует с неметаллами только при сильном нагревании. Так, при 400°C он сгорает в кислороде, давая высший оксид:



Технеций относится к благородным металлам и в ряду стандартных электродных потенциалов находится после водорода. Поэтому, в отличие от марганца, технеций с кислотами-неокислителями не взаимодействует.

При действии азотной кислоты на этот металл получается технециевая кислота:



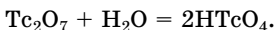
Со щелочами технеций не взаимодействует.

СОЕДИНЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

Наиболее устойчивым оксидом для технеция является высший оксид Tc_2O_7 , получаемый при его взаимодействии с кислородом. Остальные оксиды неустойчивы, их можно получить лишь косвенным путем. Известны оксид технеция (IV) TcO_2 и оксид технеция (VI) TcO_3 .

Наиболее изучен высший оксид технеция. Это кристаллическое вещество желтого цвета, гораздо более устойчивое, чем оксид марганца (VII) Mn_2O_7 .

При взаимодействии с водой высший оксид технеция дает технециевую кислоту:



Эта кислота достаточно устойчива. Технециевая кислота может быть выделена в виде красно-коричневых кристаллов.

Соли технециевой кислоты называют пертехнатами. Эти соли более устойчивы, чем перманганаты. Например, KTcO_4 перегоняется при 1000°C без разложения.

Применение.

Технеций коррозионностоек и является одним из наиболее эффективных поглотителей тепловых нейтронов, поэтому он может применяться как конструкционный материал для атомных реакторов.

Изотоп ^{99}Tc — материал для стандартных источников β -излучения. Он применяется в радиационной диагностике.

Технеций входит в состав некоторых катализаторов.

Растворы пертехнатов — эффективные ингибиторы коррозии сталей в воде, содержащей воздух.

Данных о наличии технеция в живых организмах нет. Соединения радиоактивного изотопа технеция ^{99}Tc с бифосфатами используют для радиоизотопного метода диагностики мягких и костных тканей.

18.4. РЕНИЙ

Рений — довольно редкий элемент (содержание в земной коре $\sim 10^{-7}\%$ масс.), который не имеет самостоятельных минералов. Он содержится в молибденовых, вольфрамовых и платиновых рудах.

Получение.

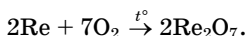
Рений выделяют из отходов молибденово-вольфрамового производства.

Физические свойства.

Рений в свободном состоянии представляет собой серебристо-белый металл. По плотности он близок к наиболее тяжелым металлам типа осмия. Это очень тугоплавкий металл.

Химические свойства.

При 400°C рений сгорает в кислороде, давая высший оксид:



При действии азотной кислоты на рений получается рениевая кислота:



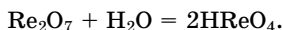
Со щелочами рений, так же как и другие элементы подгруппы VIIIB, не взаимодействует.

СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ

Наиболее устойчивым оксидом рения является высший оксид Re_2O_7 , получаемый при его взаимодействии с кислородом. Остальные оксиды можно получить лишь косвенным путем. Кроме указанного, известны следующие оксиды рения: оксид рения (III) Re_2O_3 , оксид рения (IV) ReO_2 и оксид рения (VI) ReO_3 .

Наиболее изучен высший оксид рения Re_2O_7 . Это кристаллическое вещество желтого цвета, достаточно устойчивое.

При взаимодействии с водой оксид рения (VII) дает рениевую кислоту:



Эта кислота более устойчива, чем марганцевая кислота HMnO_4 . Соли рениевой кислоты называют перренатами. Эти соли достаточно устойчивы. Так, KReO_4 перегоняется при 1000°C без разложения.

Применение.

Рений в основном используется в промышленности как катализатор. Рений и его сплавы применяют в электронике. Жаропрочные сплавы рения с вольфрамом, молибденом и танталом применяются для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов и ракет, а также для изготовления высокотемпературных термопар. Данных о наличии рения в организме в литературе нет. Также отсутствуют сведения о биологической роли рения.

19. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIIIA

19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Благородными (инертными) газами называются элементы главной подгруппы VIII группы: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe) и радон (Rn). Они химически устойчивы, так как имеют заверченный внешний электронный уровень, поэтому валентные электроны у них указываются условно.

Гелий относится к самым распространенным элементам Вселенной (после водорода). На Земле все благородные газы входят в состав воздуха (в 1 м³ — 9,3 л аргона, 18 мл неона, 5 мл гелия, 1 мл криптона, 0,09 мл ксенона). Все они состоят из одноатомных молекул.

Их радиус закономерно возрастает с ростом порядкового номера, а энергия ионизации понижается (табл. 19.1). В этом же направлении

Т а б л и ц а 19.1

Основные характеристики элементов VIIIA-подгруппы

Характеристика	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Валентные электроны*	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
Степени окисления в соединениях	—	—	—	+2, +4	+2, +4, +6, +8	+2, +4, +6
Относительная атомная масса	4,0026	20,17	39,94	83,80	131,30	(222)
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,191	0,198	0,209	—
Энергия ионизации, кДж/моль	2372,3	2080,6	1520,5	1350,7	1170,4	1037,0
Плотность жидкости, г/см ³ (в т. кип.)	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4
Температура плавления, °С	< -272**	-249	-189	-157	-112	-71
Температура кипения, °С	-269	-246	-186	-153	-108	-65

* условно;

** при 25 атм.

повышаются температуры плавления и кипения. При этом температура плавления гелия определяется только при высоком давлении.

На фоне общей инертности с самыми активными окислителями, например с фтором, удалось получить соединения криптона, ксенона и радона.

Получение.

Гелий можно выделить из воздуха после его конденсации (сжижения) и ректификации. Однако впервые он был получен из минерала клевета U_2O_3 , где образовался в результате распада урана.

Остальные инертные газы также выделяют из воздуха.

Физические свойства.

Гелий не кристаллизуется даже при температуре абсолютного нуля. В жидком виде он обладает сверхтекучестью (имеет вязкость, близкую к нулю).

Остальные газы такими свойствами не обладают, т. е. они способны к конденсации и кристаллизации (см. табл. 19.1).

Химические свойства.

Лучше всего исследованы свойства ксенона. В частности, установлено его способность к образованию соединений с самым сильным окислителем из неметаллов — фтором — с образованием фторидов ксенона разной степени окисления (см. п. 19.2).

Из соединений других инертных газов известны KrF_2 , KrF_4 , RnF_2 , RnF_4 , RnF_6 , RnO_3 . Вместе с тем следует заметить, что в возбужденном состоянии обнаружены неустойчивые (эксимерные) производные и других газов ($ArCl$, ArF , $NeCl$, NeF , $HeCl$ и др.).

Применение.

Жидкий гелий применяется для получения низких температур, а его смесь с водородом (4:1) — для дыхания водолазов. Гелием наполняют аэростаты, зонды и др.

Остальные газы используют в газоразрядных трубках, при пропускании тока через которые они светятся.

Аргон часто применяется в лабораторной практике для получения бескислородной среды при проведении химических реакций.

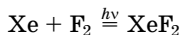
Радон в медицине используется в радоновых ваннах, однако есть основания полагать, что при длительном воздействии он может быть токсичен. Так, выделяясь из бетона в новостройках, он, более тяжелый, чем воздух, скапливается внизу, что способствует развитию ряда заболеваний, в том числе онкологических («болезнь новых домов»).

19.2.

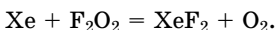
СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА

СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА (II)

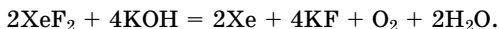
Фторид ксенона (II) образуется при обычной температуре под действием света по реакции



или при охлаждении по реакции

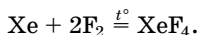


Фторид ксенона (II) — бесцветные кристаллы, растворимые в воде. Это сильный окислитель, особенно в кислой среде. В щелочной среде идет реакция гидролиза:

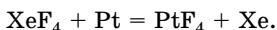


СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА (IV)

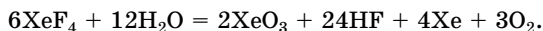
Фторид ксенона (IV) образуется при нагревании смеси ксенона с фтором в виде бесцветных кристаллов по следующей реакции:



Фторид ксенона (IV) — очень сильный окислитель. Это видно из следующей реакции:

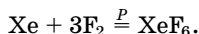


В воде он диспропорционирует по реакции

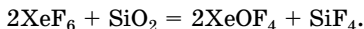


СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА (VI)

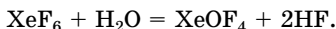
Фторид ксенона (VI) образуется под давлением из смеси ксенона с фтором в виде бесцветных кристаллов по реакции



Фторид ксенона (VI) — очень сильный окислитель. Он может применяться как фторирующий агент, например:

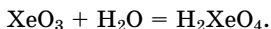


В воде он разлагается по реакции



Оксид ксенона (VI) образуется из XeF_4 в результате диспропорционирования в воде в виде белого нелетучего вещества. Он хорошо растворим в воде, взрывоопасен.

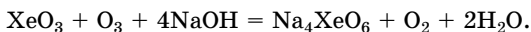
При образовании XeO_3 в воде частично протекает следующая реакция:



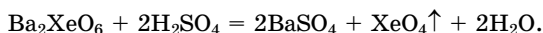
Образующаяся кислота, которая может быть названа ксенонистой, — слабый электролит.

СОЕДИНЕНИЯ КСЕНОНА (VIII)

Под влиянием озона в щелочной среде из XeO_3 образуется перксенат — соль ксеноновой кислоты H_4XeO_6 по реакции



Соответствующий оксид ксенона (VIII) — ксеноновый ангидрид — может быть получен по реакции перксената бария с безводной серной кислотой при охлаждении:



20. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ VIII

20.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

VIIIВ-подгруппа объединяет три триады d -элементов, расположенных в больших периодах и не имеющих электронных аналогов в малых периодах.

Элементы первой триады — железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni) — называют семейством железа. Элементы второй триады (семейства рутения): рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), а также элементы третьей триады (семейства осмия): осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt) — называются платиновыми металлами.

Атомы элементов семейства железа, в отличие от атомов платиновых металлов, не имеют свободного f -подуровня. Этим обу-

Основные характеристики

Характеристика	Fe	Co	Ni	
Валентные электроны	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +6	+2, +3	+1, +2, +3, +4	
Относительная атомная масса	55,85	58,94	58,71	
Радиус атома, нм	0,126	0,1257	0,1245	
Энергия ионизации, кДж/моль	761,6	759	736,7	
Относительная электроотрицательность	1,83	1,88	1,91	
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi^0_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}^0}$, В	-0,44	-0,277	-0,250	
Плотность, г/см ³	7,87	8,84	8,90	
Температура плавления, °С	1535	1493	1452	
Температура кипения, °С	2870	2960	2900	

словливаются особенности свойств элементов первой триады. В частности, электроотрицательности железа, кобальта и никеля гораздо ближе между собой, чем электроотрицательности других элементов семейства (табл. 20.1).

Вертикальные столбцы VIII-подгруппы часто обозначают VIII, VIII₁ и VIII₂.

Как и во всех побочных подгруппах, здесь сверху вниз растет устойчивость соединений, содержащих элементы в более высоких степенях окисления.

В степени окисления +2 Fe, Co и Ni образуют соли практически со всеми устойчивыми анионами. Число соединений этих элементов в степени +3 резко уменьшается при переходе от железа к никелю.

Платиновые металлы, в отличие от элементов семейства железа, представляют собой химически инертные вещества, не взаимодействующие с кислотами-неокислителями. Наиболее реакционноспособным здесь является палладий.

Гидроксиды образуют только элементы семейства железа. Комплексные соединения характерны для всех трех семейств — и железа, и рутения, и никеля.

Химия платиновых металлов — это прежде всего химия комплексных соединений, число которых очень велико, а состав крайне разнообразен.

Т а б л и ц а 20.1

элементов VIII-подгруппы

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
	+2, +3, +4, +5, +6, +7, +8	+1, +2, +3, +4, +6	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +5, +6, +8	+1, +2, +3, +4, +5, +6	+1, +2, +3, +4, +5, +6
	101,1	102,91	106,4	190,2	192,2	195,09
	0,1339	0,1345	0,1375	0,1352	0,1357	0,1388
	710,7	720	804,3	820	880	860
	1,04	2,28	2,20	2,20	2,20	2,28
	0,45	0,60	0,99	0,85	1,15	1,19
	12,30	12,44	12,03	22,7	22,65	21,45
	2250	1960	1554	3030	2450	1772
	4200	3700	2940	5000	4400	3800

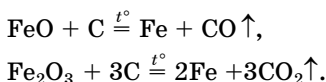
20.2. ЖЕЛЕЗО

Железо занимает 4-е место по распространенности в земной коре — 4,7% масс. Ученые полагают, что твердое ядро Земли, начиная с глубины 2900 км, состоит из сплава Fe (91–92%) и Ni (8–9%).

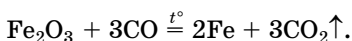
Ценными минералами железа являются магнетит (магнитный железняк) Fe_3O_4 , гематит (красный железняк) Fe_2O_3 , бурый железняк $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сидерит (шпатовый железняк) FeCO_3 , пирит FeS_2 .

Получение.

Железо получают восстановлением его оксидов, полученных обжигом железосодержащих минералов, углем:



Основная реакция:



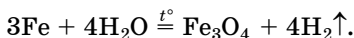
Сначала в доменных печах выплавляют чугуны. Затем чугуны превращают в сталь конверторным или мартеновским способом.

Физические свойства.

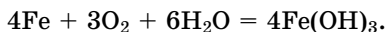
Железо — серебристо-серый пластичный металл. Оно хорошо поддается ковке, прокатке и другим видам механической обработки. Железо обладает магнитными свойствами.

Химические свойства.

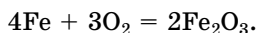
Железо взаимодействует с водой при температуре около 600°C.



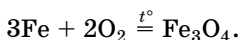
Оно окисляется (корродирует) на воздухе, наиболее активно в присутствии H_2O :



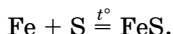
Железо окисляется в кислороде, образуя оксид железа (III):



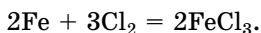
При его горении образуется также смешанный оксид Fe_3O_4 в виде железной окалины:



С расплавленной серой железо образует сульфид железа (II):

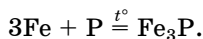


Оно активно взаимодействует с галогенами, например:

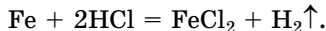


Исключение составляет фтор. Металлы семейства железа реагируют с ним с трудом из-за образования на их поверхности плотной пленки фторидов.

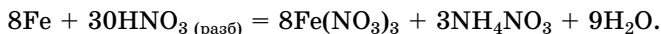
При высоких температурах железо взаимодействует с азотом и фосфором, образуя соответственно нитриды и фосфиды, например:



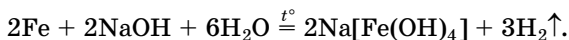
Располагаясь в ряду напряжений левее водорода, оно взаимодействует с кислотами-восстановителями:



В холодных концентрированных серной и азотной кислотах железо пассивирует за счет образования нерастворимых пленок. С разбавленной азотной кислотой железо реагирует в соответствии с реакцией

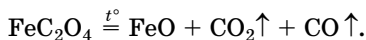


При нагревании оно взаимодействует с концентрированными растворами щелочей, например:

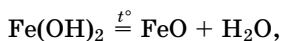


ОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)

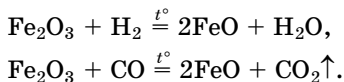
FeO получают прокаливанием карбонатов, нитратов или оксалатов, например:



Его можно получить прокаливанием гидроксида железа (II):

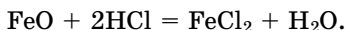


а также восстановлением Fe_2O_3 водородом или оксидом углерода (II):



Оксид железа (II) — это твердое тугоплавкое вещество черного цвета.

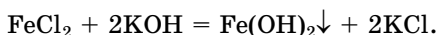
Оксид железа (II) не взаимодействует с водой и щелочами, но взаимодействует с кислотами, проявляя основные свойства, например:



Его можно окислить кислородом до оксида железа (III), т. е. он является восстановителем.

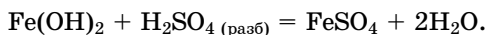
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)

Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ получают действием щелочей на водные растворы солей железа (II), например:

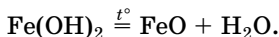


Образуется желеобразный осадок белого цвета.

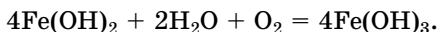
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ взаимодействует с кислотами — как окислителями (окисляясь до железа (III), см. далее), так и неокислителями, например с разбавленной серной кислотой:



При нагревании он разлагается:

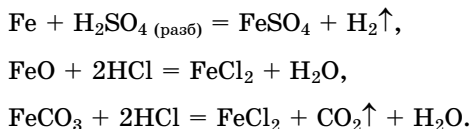


$\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется кислородом воздуха, т. е. является восстановителем:



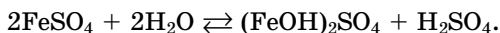
СОЛИ ЖЕЛЕЗА (II)

Получение солей железа (II) основано на взаимодействии железа или соединений железа (II) с кислотами, например:

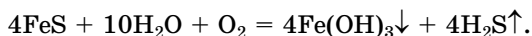
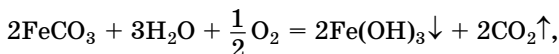


Для железа известны соли практически всех кислот. В воде растворимы нитраты, галогениды (кроме FeF_2), ацетаты, сульфаты и перхлораты.

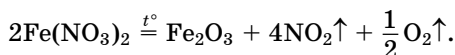
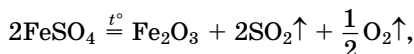
В водной среде эти соли подвергаются гидролизу по катиону, протекающему, как правило, только по первой ступени. При этом реакция среды становится кислой, например:



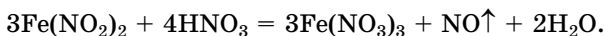
Соли железа (II) как в твердом виде, так и в растворе окисляются на воздухе, например:



Нитраты, сульфаты, карбонаты и оксалаты при нагревании разлагаются, например:

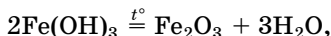


Все соединения железа (II) — сильные восстановители. Они легко окисляются до соединений железа (III), например:

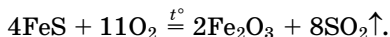


ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)

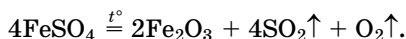
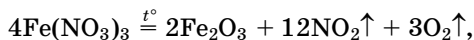
Fe_2O_3 получают разложением $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при нагревании:



или обжигом сульфида железа:

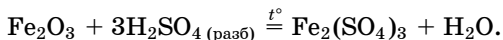


Его можно получить также термическим разложением нитрита или сульфата железа (III):

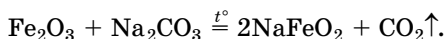
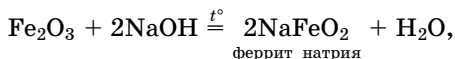


Fe_2O_3 — твердое вещество красно-бурого цвета.

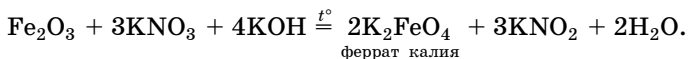
Fe_2O_3 не реагирует с водой. Это слабоамфотерный оксид. Проявляя основные свойства, он взаимодействует с кислотами, например:



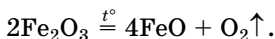
Fe_2O_3 , проявляя слабые кислотные свойства, при сплавлении с твердыми щелочами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов образует ферриты — соли метажелезистой кислоты:



При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами в присутствии окислителей образуются соли железной кислоты H_2FeO_4 (в свободном состоянии не известна) — ферраты, например:

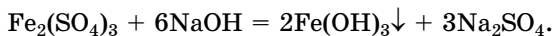


Железо (III), находясь в своем оксиде в промежуточной степени окисления, может проявлять и восстановительные, и окислительные свойства. Например, при температуре выше 1500°C Fe_2O_3 разлагается с выделением кислорода:



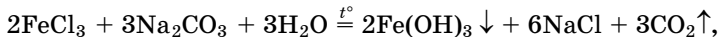
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)

Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется при действии щелочей на соли железа (III), например:

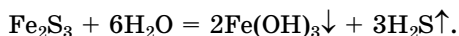


Он выпадает в виде красно-бурого осадка.

Гидроксид железа (III) выделяется также при взаимодействии солей железа (III) со щелочами или карбонатами щелочных металлов при нагревании, например:

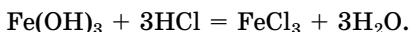


а также при гидролизе сульфидов, карбонатов и сульфитов железа (III), например:

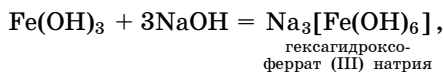


Это аморфный осадок красно-бурого цвета.

Гидроксид железа (III) амфотерный. Как основание он взаимодействует с кислотами, например:

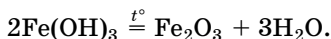


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляет и слабокислотные свойства, реагируя с горячими концентрированными растворами щелочей с образованием гидроксокомплексов, например:



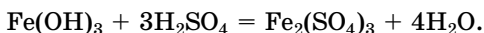
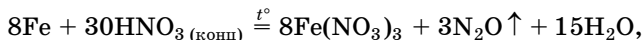
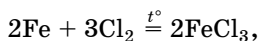
а при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов, аналогично его оксиду, дает соли метажелезистой кислоты — ферриты.

При нагревании он разлагается:

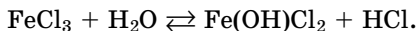


СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)

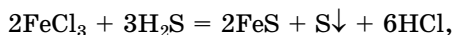
Получение таких солей основано на следующих реакциях:



Растворимые соли железа (III) в воде подвергаются гидролизу, например:



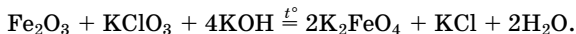
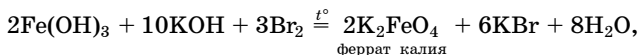
В водных растворах восстановители переводят Fe^{3+} в Fe^{2+} , например:



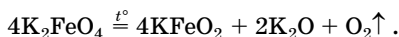
т. е. железо (III) проявляет окислительные свойства в большей степени, чем восстановительные.

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (VI)

При окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в горячем растворе щелочи образуются соли железной кислоты — ферраты, например:

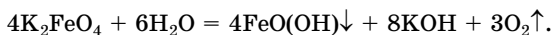


Ферраты термически нестабильны и при небольшом нагревании (100–200°C) превращаются в ферриты с отщеплением кислорода, т. е. проявляют свойства окислителей:



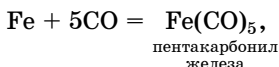
В свободном состоянии железная кислота H_2FeO_4 и соответствующий ей оксид FeO_3 не выделены.

При $\text{pH} > 10$ анион FeO_4^{2-} весьма устойчив, но при понижении pH вступает во взаимодействие с водой, например:

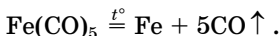


КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

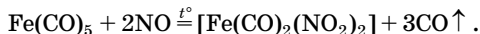
Железо является активным комплексообразователем. Так, с молекулами CO сам металл образует карбонил:



который при нагревании разлагается:

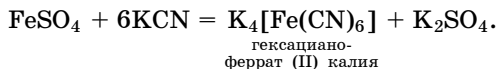


Карбонилы вступают в обменные и окислительно-восстановительные реакции, например:

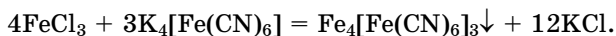


В степени окисления +3 железо образует, как правило, соединения с координационным числом, равным шести. В ацидо-комплексах, где координационные числа Fe^{3+} четыре или шесть, лигандами являются разнообразные анионы, главным образом Cl^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , PO_4^{3-} и др., например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

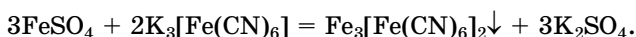
Устойчивый комплексный анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ получается при взаимодействии солей железа (II) с цианидами, например:



Образующийся гексацианоферрат (II) калия, или желтая кровяная соль, с солями железа (III) дает синий осадок берлинской лазури (качественная реакция на катион Fe^{3+}):



Гексацианоферрат (III) калия, или красная кровяная соль, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующийся при окислении гексацианоферрата (II) калия, например кислородом, образует с солями железа (II) синий осадок (качественная реакция на катион Fe^{2+}):



Детальные исследования показали, что состав этого осадка непостоянен и близок к берлинской лазури. Это объясняется частичным окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} и образованием комплекса $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Соли железа (III) с роданидами металлов (солями родановодородной кислоты HSCN) образуют кроваво-красные комплексы, например:



При высокой концентрации роданид-ионов образуются комплексы с координационным числом, равным шести, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$.

Применение.

Сплавы железа являются основными конструкционными материалами и применяются почти во всех отраслях промышленности. Исключительное значение имеют сплавы железа с углеродом, которые составляют основу черной металлургии. Развитие промышленности немыслимо без производства чугуна (2–4% углерода в составе железа) и стали (менее 2% углерода в составе железа).

Сульфат железа (II), или железный купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ применяется в сельском хозяйстве как ядохимикат. Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ используется при крашении тканей. Берлинская лазурь — основа некоторых красителей.

Хлорид и сульфат железа (II) — лекарственные препараты, которые применяются при железодефицитной анемии.

Биологическая роль.

Железо — биогенный элемент. Оно содержится в тканях животных и растений. Общая масса железа в организме взрослого человека примерно 5 г (0,007%).

С физиологической точки зрения наиболее важными являются железосодержащие белки: гемоглобины, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин — главная составная часть эритроцитов, которые являются переносчиками кислорода от легких к тканям. Каталаза разрушает пероксид водорода, который в силу своей высокой окислительной активности способен взаимодействовать с биомолекулами с образованием радикалов, разрушающих (в высоких концентрациях) составные элементы клетки.

При недостатке в организме железа может развиваться болезнь — железодефицитная анемия (малокровие), связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. В результате доставки кислорода к периферическим органам снижается и понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ. Этого можно избежать, вводя в организм препараты железа, в частности сульфат и хлорид железа (II), а также его комплексы с органическими лигандами.

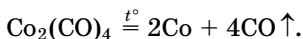
20.3. КОБАЛЬТ

Кобальт в природе мало распространен. Его содержание в земной коре составляет примерно 0,004% масс. Наиболее известные минералы — арсенид CoAs_2 и сульфоарсенид (кобальтовый блеск) CoAsS .

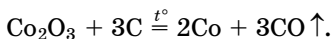
Получение.

Получение кобальта сопряжено с определенными трудностями, которые обусловлены необходимостью его отделения от других металлов, содержащихся в руде.

Одним из способов получения кобальта является карбонильный. Метод основан на том, что кобальт склонен к образованию карбонильного комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_4$, который при высокой температуре разлагается с выделением металла:



Кобальт можно получить также из его оксида Co_2O_3 восстановлением углеродом:

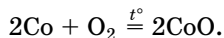


Физические свойства.

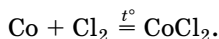
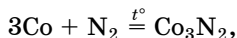
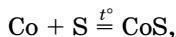
Кобальт — блестящий тугоплавкий металл, обладающий магнитными свойствами.

Химические свойства.

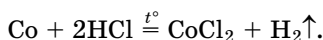
При комнатной температуре кобальт устойчив по отношению к воде, кислороду воздуха и даже галогенам. Однако при нагревании активность кобальта возрастает. Это видно из следующей реакции:



При высоких температурах кобальт взаимодействует с азотом, фосфором, серой, галогенами, образуя соответствующие соединения:



Как типичный металл кобальт взаимодействует с кислотами-восстановителями:



Так же как железо, кобальт пассивирует в холодных концентрированных серной и азотной кислотах, а при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой образуется нитрат кобальта (II):



Для кобальта, как и для других металлов данной подгруппы, характерно образование карбониллов.

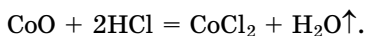
ОКСИД КОБАЛЬТА (II)

Оксид кобальта (II) получают термическим разложением его солей, например карбоната CoCO_3 :



Это твердое вещество сине-зеленого цвета.

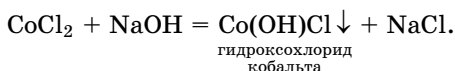
CoO является основным оксидом. Например, он взаимодействует с кислотами:



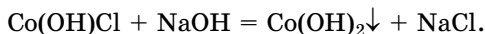
Оксид кобальта (II) проявляет восстановительные свойства.

ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА (II)

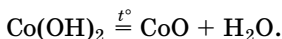
Гидроксид кобальта (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$ получается при действии щелочей на соли кобальта (II). Вначале выпадает осадок синей основной соли:



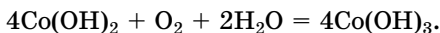
При дальнейшем приливании щелочи образуется розовый гидроксид кобальта (II):



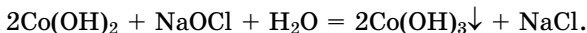
При прокаливании гидроксида кобальта (II) образуется оксид кобальта (II):



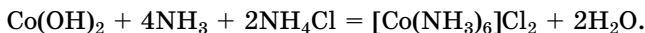
Гидроксид кобальта (II), как восстановитель, окисляется кислородом воздуха в присутствии воды до гидроксида кобальта (III) Co(OH)_3 темно-бурого цвета:



Аналогичный продукт образуется в присутствии сильных окислителей, например гипохлорита натрия:

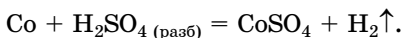
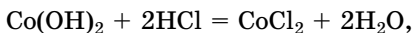
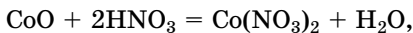


В присутствии солей в растворе Co(OH)_2 взаимодействует с аммиаком с образованием комплексов, например:



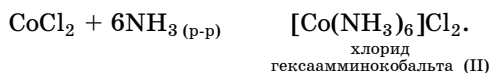
СОЛИ КОБАЛЬТА (II)

Соли кобальта можно получить при взаимодействии самого металла или соединений кобальта (II) с кислотами, например:

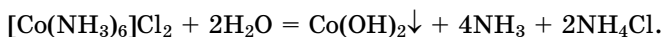


Большинство солей кобальта растворимы в воде. Их растворы окрашены благодаря образованию аквакомплексов $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ в розовый цвет.

Из комплексных солей кобальта (II) наиболее изучены аммиакаты. Их можно получить в соответствии со следующей реакцией:

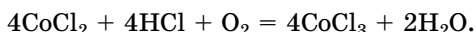


При растворении в воде эти комплексы разлагаются:



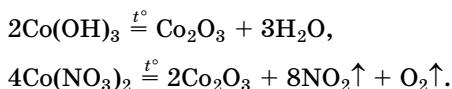
Кроме того, для кобальта (II) характерны аква- и ацидокомплексы, например $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6]$ и др.

Все соединения кобальта (II) являются восстановителями. Это видно из следующей реакции:



ОКСИД КОБАЛЬТА (III)

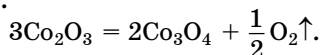
Co_2O_3 можно получить термическим разложением $\text{Co}(\text{OH})_3$ или солей кобальта с анионами-окислителями, например:



При взаимодействии с кислотами-восстановителями Co_2O_3 проявляет окислительные свойства, например:

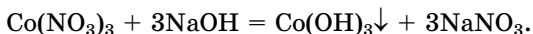


Оксид кобальта (III) неустойчив и разлагается с выделением кислорода ($\sim 300^\circ\text{C}$):



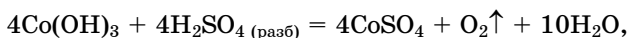
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА (III)

$\text{Co}(\text{OH})_3$ можно получить, действуя на растворы солей кобальта (III) щелочью:

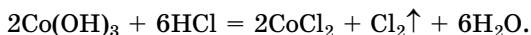


Гидроксид кобальта (III) — вещество бурого цвета.

Кобальт (III) является достаточно сильным окислителем. В частности, реакция $\text{Co}(\text{OH})_3$ с кислородсодержащими кислотами, не являющимися активными окислителями, сопровождается восстановлением его до Co^{2+} и выделением кислорода, например:

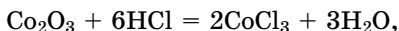
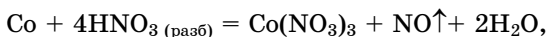


а из соляной кислоты гидроксид кобальта (III) выделяет хлор:

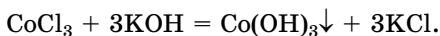


СОЛИ КОБАЛЬТА (III)

Соли кобальта (III) можно получить при взаимодействии металлического кобальта с кислотами-окислителями или соединений кобальта (III) с кислотами, например:



Водорастворимые соли взаимодействуют с растворами щелочей с образованием осадка, например:



Соединения кобальта (III) очень неустойчивы, поскольку являются довольно сильными окислителями. Это видно из следующей реакции:



Для кобальта (III) характерно образование анионных, катионных, а также нейтральных комплексов с различными лигандами. К ним относятся следующие ионы и молекулы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ и др.

Применение.

Кобальт главным образом применяется в сплавах, которые используются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов, а также для изготовления режущих инструментов. Его применяют для электролитического покрытия металлических деталей.

Биологическая роль.

Кобальт — один из важнейших биогенных элементов. В организме взрослого человека общая масса кобальта составляет примерно 1,2 мг, или $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Кобальт повышает активность многих ферментов организма. Кроме того, он входит в состав витамина B_{12} , который играет важную роль в развитии и формировании эритроцитов. Дефицит B_{12} приводит к злокачественной анемии (малокровию). Это заболевание связано с нарушением всасывания данного витамина в кровь, поэтому необходимы его инъекции.

Растения и животные не синтезируют витамин В₁₂. Его вырабатывают некоторые виды бактерий, которые, например, имеются в желудочно-кишечном тракте.

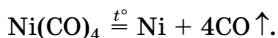
При недостатке кобальта в почве его вносят в виде удобрений. Кроме того, он применяется в виде солей кобальта (II) для предпосевной обработки семян.

20.4. НИКЕЛЬ

Содержание никеля в земной коре 0,02% масс. Подобно кобальту, никель встречается преимущественно в виде соединений с мышьяком или серой. Известны минералы никеля — купфер-никель NiAs и мышьяковоникелевый блеск NiAsS.

Получение.

Чистый никель, так же как и кобальт, получают из карбониллов:



Физические свойства.

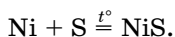
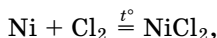
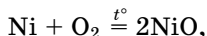
Никель — серебристый металл с желтоватым оттенком, очень твердый, хорошо полируется, обладает магнитными свойствами.

Химические свойства.

По химической активности никель уступает железу и кобальту. У него наиболее устойчива степень окисления +2.

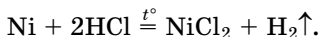
При обычной температуре никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью. Он устойчив в атмосфере, в воде, в щелочах и в ряде кислот.

При нагревании никель взаимодействует со многими окислителями, например:



Никель не разрушается фтором даже при 600°C.

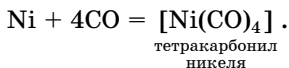
Со многими кислотами никель взаимодействует только при нагревании, например:



Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют никель, но он реагирует с разбавленной азотной кислотой с образованием солей Ni (II):



Никель устойчив к действию растворов и расплавов щелочей. С оксидом углерода (II) он сравнительно легко образует карбонилы:



Это соединение ядовито, так как при вдыхании поражает легкие.

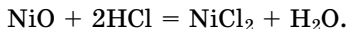
ОКСИДЫ НИКЕЛЯ

Никель образует два оксида: NiO и Ni_2O_3 .

Оксид никеля (II) можно получить прокаливанием, например, некоторых его солей:



Как основной оксид NiO взаимодействует с кислотами:

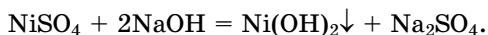


Оксид никеля (III) можно получить аналогично оксиду кобальта (III) (см. п. 20.3). Он проявляет окислительные свойства, но неустойчив и склонен к разложению:

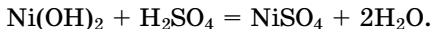


ГИДРОКСИДЫ НИКЕЛЯ

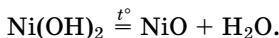
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ выпадает в виде светло-зеленого осадка при действии щелочей на растворы солей никеля (II), например:



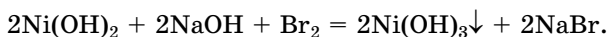
Как основной гидроксид он взаимодействует с кислотами:



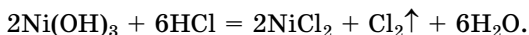
При нагревании разлагается:



Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_3$ можно получить окислением гидроксида никеля (II) в щелочной среде, например:



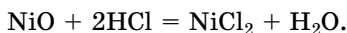
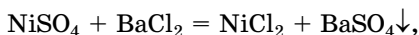
С кислотами $\text{Ni}(\text{OH})_3$ реагирует так же, как и $\text{Co}(\text{OH})_3$:



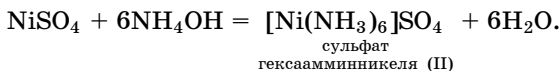
Гидроксид никеля (III) устойчив на воздухе, является окислителем.

СОЛИ НИКЕЛЯ

Широко распространены соли никеля (II), имеющие зеленый цвет. Эти соли, так же как и соответствующие соли железа и кобальта, получают взаимодействием металла и его соединений с кислотами и пр., например:



Подобно железу и кобальту, никель (II) и (III) образует комплексные соединения. Так, при действии избытка аммиака на сульфат никеля (II) получают аммиакаты:



Применение.

Никель — самый перспективный металл для изготовления химической аппаратуры, которая должна выдерживать действие горячих щелочей, фтора, расплавленных солей и т. д. Никель используется в ракетной технике. Широко применяются сплавы никеля.

Комплексные соединения никеля используются при никелировании. Ni_2O_3 применяется при изготовлении щелочных кадмиево-никелевых и железо-никелевых аккумуляторов.

Биологическая роль.

В теле человека содержится около 10 мг никеля, однако его биологическая роль еще недостаточно исследована. Известно, что в организме никель активирует многие ферменты, например участвующие в синтезе серосодержащих аминокислот. Одновременно с железом он улучшает образование гемоглобина в крови.

В растениях он активирует фермент уреазу. Его содержание в почве около 20 мкг/кг, причем избыток опасен и для животных, и для человека.

Никель и его соединения являются сильными аллергенами. Они также способствуют канцерогенезу. Поэтому необходим контроль за содержанием никеля в окружающей среде.

20.5. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Платиновые металлы — это элементы второй (Ru, Rh, Pd) и третьей (Os, Ir, Pt) триад Периодической системы. Они образуют группу элементов, по своим свойствам сходных друг с другом. Все платиновые металлы чрезвычайно химически малоактивны. В частности, некоторые не растворяются не только в кислотах, но и в царской водке. Несколько более активными являются палладий и платина.

Для этих металлов в соединениях характерны практически все степени окисления от 0 до +8. При этом заметна тенденция к понижению максимальной степени окисления в горизонтальном ряду, но по вертикали она сохраняется. Так, элементы первой диады (Ru–Os) могут проявлять максимальную степень окисления +8, элементы второй диады (Rh–Ir) достигают степени окисления +6, а палладий и платина имеют типичные степени окисления +2 и +4.

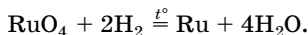
Все платиновые металлы относятся к редким элементам. Их содержание в земной коре невелико и оценивается как 10^{-6} – $10^{-7}\%$. Они являются рассеянными элементами, и собственные минералы для них мало характерны.

Платиновые металлы встречаются почти исключительно в самородном состоянии или в виде сплавов друг с другом. Например, осмиридий содержит от 17–80% Os, ферроплатина до 20% Fe. В мексиканском золоте содержится до 43% родия.

Самородную платину находят в россыпях в виде крупинок. Иногда она встречается и в виде минералов: куперита PtS и дрегита (Pt, Pd, Ni)S. Палладий попадает в виде отдельных зерен чистого металла, а также образует сплавы с Pt, Au, Ag.

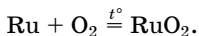
20.5.1. РУТЕНИЙ

Металлический рутений может быть получен восстановлением водородом из оксида RuO₄ при нагревании:

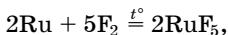


Это серовато-белый твердый, хрупкий и тугоплавкий металл.

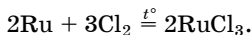
При нагревании (600°C) рутений взаимодействует с кислородом:



При высокой температуре (до 800°C) он взаимодействует с фтором:

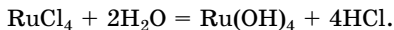


а при температуре красного каления — с хлором:

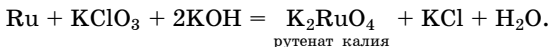


RuO₂ — наиболее стабильный оксид рутения. Это соединение черного цвета, не взаимодействующее с водой и кислотами.

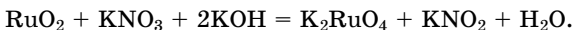
Соответствующий гидроксид может быть получен гидролизом тетрахлорида рутения:



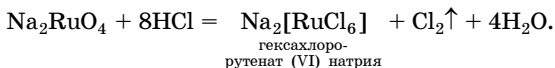
При сплавлении рутения с окислителями образуются соли рутения (VI) — рутенаты:



Рутенаты — устойчивые темно-зеленые соединения. Их получают также окислением RuO_2 , например:



Действием галогеноводородных кислот на рутенаты можно получить комплексные соли рутения (VI):



Кроме рутенатов, известны перрутенаты, например NaRuO_4 .

Из соединений рутения (VIII) известен оксид, низкоплавкий, растворимый в воде. При нагревании он разлагается со взрывом:

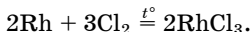


20.5.2. РОДИЙ

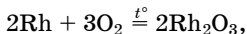
Металлический родий получают восстановлением его солей водородом, формальдегидом, щавелевой кислотой и другими восстановителями.

Химически чистый родий имеет вид светло-серого порошка. Дисперсный порошок родия черного цвета называется родиевой чернью.

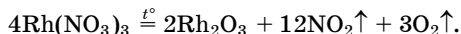
Родий, как типичный металл, реагирует с окислителями, но только при высоких температурах. Например, при нагревании он взаимодействует с хлором:



Почти во всех своих соединениях родий находится в степени окисления +3. Оксид Rh_2O_3 образуется в результате окисления родия, нагретого до бело-красного каления:



или при прокаливании нитрата родия:



При высоких температурах оксид родия Rh_2O_3 разлагается:



Хлорид родия — темно-красный порошок, не растворяющийся в воде и кислотах. При температуре выше 440°C RhCl_3 также разлагается:



20.5.3. ПАЛЛАДИЙ

Для получения палладия можно воспользоваться восстановлением растворов его солей водородом при нагревании или формальдегидом в щелочной среде.

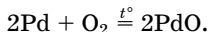
Его особенностью является способность поглощать значительные количества водорода. Так, 1 объем палладия может поглотить до 900 объемов водорода.

Металлический палладий образует ряд комплексных соединений Pd (0), однако более характерны соединения палладия (II) и (IV).

Вместе с тем сам металл обладает химической устойчивостью. С концентрированными азотной и серной кислотами он реагирует только при нагревании:



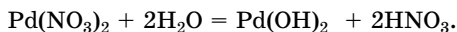
При нагревании до темно-красного каления палладий взаимодействует и с кислородом:



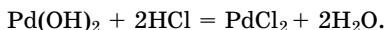
Образующийся оксид палладия (II) не растворяется в сильных кислотах и царской водке. При температуре более 800°C он разлагается:



Гидроксид палладия (II) получают гидролизом нитрата палладия:



Он относится к основаниям. Это видно из реакций его взаимодействия с кислотами, например:

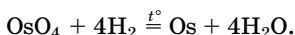


Образующийся хлор является окислителем. Он легко восстанавливается до металла рядом восстановителей (CO и др.).

Бинарные соединения палладия (IV) получают прямым взаимодействием простых веществ при нагревании или разложением соответствующих комплексов. Эти соединения неустойчивы и относятся к наиболее сильным окислителям.

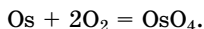
20.5.4. ОСМИЙ

Осмий можно получить восстановлением его оксидов водородом при нагревании, например:



Это серебристо-белый металл, твердый, хрупкий и тугоплавкий.

У осмия известен ряд оксидов разных степеней окисления, но OsO₄ — самый устойчивый из них. Он самопроизвольно образуется уже при хранении осмия на воздухе, но получают его нагреванием порошка осмия в кислороде до температуры красного каления:



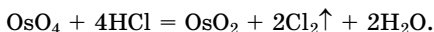
Он образуется также в результате диспропорционирования оксида осмия (II) при повышенной температуре:



Оксид осмия (VIII) хорошо растворим в воде с образованием кислой среды, а при нагревании разлагается с выделением кислорода:

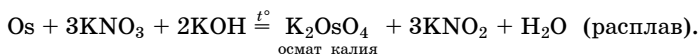


Оксид осмия (VIII) — сильный окислитель, это видно из следующей реакции:



К сильным окислителям относится и фторид осмия (VIII), образующийся в результате прямой реакции между осмием и фтором при нагревании.

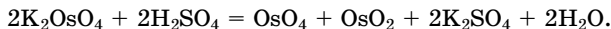
При сплавлении осмия с окислительно-восстановительными смесями образуются растворимые соли осмия (VI) — осматы, например:



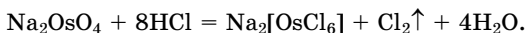
Они получают также при взаимодействии OsO_4 со щелочами:



Осматы разлагаются кислотами в соответствии со следующей реакцией:



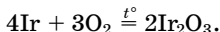
Осмий образует комплексные соединения, которые можно получить, например, действием галогеноводородных кислот на осматы:



20.5.5. ИРИДИЙ

Иридий получают восстановлением (водородом, цинком и др.) из «осмиридия» или осадков, образующихся в процессе рафинирования никеля. Это серебристо-белый металл, очень твердый и хрупкий. Он относится к наиболее химически стойким веществам, он не реагирует ни с кислотами, ни с царской водкой.

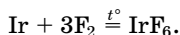
При нагревании иридий взаимодействует с кислородом:



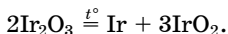
Обычным методом перевода иридия в раствор является его хлорирование:



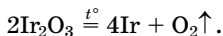
Иридий при нагревании взаимодействует с фтором:



Оксид иридия (III) устойчив, однако при 400°C диспропорционирует:

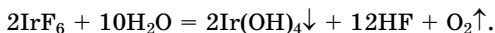


При температуре выше 800°C он разлагается с выделением кислорода:

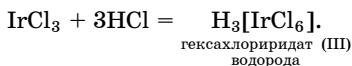


Это указывает на окислительную активность соединений иридия (III).

Фторид иридия (VI) еще более активен. Так, он в процессе гидролиза реагирует с водой с выделением кислорода:



Иридий образует многочисленные комплексные соединения. Например, его хлорид растворяется в соляной кислоте с образованием комплексной кислоты:



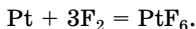
20.5.6. ПЛАТИНА

Платину получают, восстанавливая из ее соединений, например с помощью цинка или водорода. Это белый блестящий ковкий металл, не изменяющийся на воздухе даже при прокаливании.

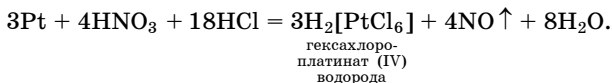
В большинстве своих соединений платина двух- или четырехвалентна. Встречаются и соединения платины (VI). Однако наибольшее значение имеют соединения платины (IV).

При нагревании в кислороде платина образует смесь оксидов переменного состава, поэтому индивидуальные оксиды получают только косвенным путем.

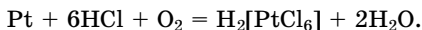
В то же время при взаимодействии платины с фтором образуется гексафторид платины:



Платина не взаимодействует с кислотами при отсутствии окислителей. В их присутствии она обладает способностью к образованию комплексных соединений. Так, царская водка растворяет платину с образованием комплексной кислоты:



Платина взаимодействует с соляной кислотой в присутствии кислорода, также образуя не соль, а комплексную кислоту:



Сам хлорид платины (IV) можно получить при прокаливании этой кислоты:



Платина реагирует с парами воды в присутствии цианидов щелочных металлов с образованием комплексных солей:

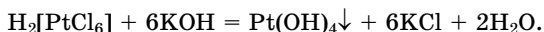


Платина (II) обладает окислительной активностью. Так, оксид платины (II) при 550°C разлагается с выделением кислорода:



Тем более характерны окислительные свойства для соединений платины более высоких степеней окисления.

Если к $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ прилить щелочь, то выпадает бурый осадок $\text{Pt}(\text{OH})_4$:



Образующийся гидроксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ часто называют платиновой кислотой, потому что при растворении в избытке щелочей он образует комплексные соли.

Применение.

Платиновые металлы и их сплавы применяются для изготовления электрических контактов, которые используются в потенциометрах, термомпарах и пр. Они незаменимы в изделиях для микроэлектроники, автоматики, радиотехники, приборостроении, а также для получения эталонных сплавов (90% платины и 10% иридия).

Сплавы этих металлов используются также как жаропрочные и конструкционные материалы, обладающие коррозионной стойкостью.

Палладий и платина входят в состав сплавов для стоматологии. Их потребителем является ювелирное производство. Кроме того, их используют для получения специальной лабораторной посуды, а также в качестве катализаторов.

Биологическая роль.

В литературе практически нет данных о присутствии рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины в организме человека и их биологической роли. Вместе с тем ряд соединений, например комплексы платины, находят применение в медицине. Так, комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ используют при раковых заболеваниях.

Живляемые в сердце электроды для стимуляции делают из сплавов платины с иридием. Иридий используется и в качестве катализатора для получения из кислорода озона, используемого для дезинфекции воды.

Оксид осмия OsO_4 применяют как фиксатор тканей при гистологических исследованиях, а в электронной микроскопии как контрастер клеток и тканей. В этих же целях используются некоторые комплексы рутения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Краткая историческая справка	4
2. Основные классы неорганических соединений	7
2.1. Классификация неорганических соединений	7
2.2. Оксиды	7
2.3. Основания (гидроксиды металлов)	10
2.4. Кислоты	12
2.5. Амфолиты (амфотерные основания)	16
2.6. Соли	17
3. Химические реакции	20
3.1. Классификация химических реакций	20
3.2. Окислительно-восстановительные реакции	22
4. Водород и его соединения	29
4.1. Водород	29
4.2. Вода	34
4.3. Пероксид водорода	36
5. Элементы подгруппы IA	40
5.1. Общая характеристика	40
5.2. Литий	41
Оксид лития	42
Гидроксид лития	42
5.3. Натрий	43
Гидрид натрия	45
Оксид натрия	45
Пероксид натрия	46
Гидроксид натрия	46
Соли натрия	47
5.4. Калий	49
Пероксид и надпероксид калия	50
Оксид калия	50
Гидроксид калия	50
Соли калия	50
5.5. Рубидий, цезий, франций	51
6. Элементы подгруппы IB	53
6.1. Общая характеристика	53
6.2. Медь	54
Соединения меди (I)	55
Соединения меди (II)	56

Соединения меди (III)	57
6.3. Серебро	58
Соединения серебра (I)	59
Соединения серебра (II)	60
Соединения серебра (III)	60
6.4. Золото	61
Соединения золота (I)	62
Соединения Au (III)	62
7. Элементы подгруппы ПА	64
7.1. Общая характеристика	64
7.2. Бериллий	65
Оксид бериллия	66
Гидроксид бериллия	67
Соли бериллия	67
7.3. Магний	68
Оксид магния	69
Гидроксид магния	70
Соли магния	70
7.4. Кальций	72
Оксид кальция	74
Гидроксид кальция	75
Соли кальция	76
7.5. Стронций	78
Оксид стронция	79
Гидроксид стронция	80
Соли стронция	80
7.6. Барий	81
Оксид бария	81
Пероксид бария	82
Гидроксид бария	82
Соли бария	83
7.7. Радий	84
8. Элементы подгруппы ПВ	85
8.1. Общая характеристика	85
8.2. Цинк	86
Оксид цинка	88
Гидроксид цинка	88
Соли цинка	89
8.3. Кадмий	90
Соединения кадмия	91
8.4. Ртуть	93
Соединения ртути (I)	94
Соединения ртути (II)	95
Комплексы ртути	96
9. Элементы подгруппы ПША	99
9.1. Общая характеристика	99
9.2. Бор	100
Соединения бора с водородом	101
Оксид бора	102
Борные кислоты	102
Соли борных кислот	103
9.3. Алюминий	104
Оксид алюминия	105
Гидроксид алюминия	106

	Соли алюминия	107
9.4.	Галлий	108
	Оксид галлия	109
	Гидроксид галлия	109
	Соли галлия	110
9.5.	Индий	110
	Оксид индия	111
	Гидроксид индия	111
	Соли индия	111
9.6.	Таллий	111
	Соединения таллия (I)	112
	Соединения таллия (III)	113
10.	Элементы подгруппы IIIB	115
10.1.	Общая характеристика	115
10.2.	Скандий	116
	Оксид скандия	117
	Гидроксид скандия	117
	Соли скандия	117
10.3.	Иттрий	118
	Оксид иттрия	118
	Гидроксид иттрия	119
	Соли иттрия	119
10.4.	Лантан	119
	Оксид лантана	120
	Гидроксид лантана	120
	Соли лантана	120
10.5.	Лантаноиды	120
	Оксиды лантаноидов	122
	Гидроксиды лантаноидов	122
	Соли лантаноидов	123
10.6.	Активный	123
	Соединения активного	123
10.7.	Актиноиды	124
	Оксиды актиноидов	125
	Гидроксиды актиноидов	125
	Соли актиноидов	126
11.	Элементы подгруппы IVA	127
11.1.	Общая характеристика	127
11.2.	Углерод	128
	Оксид углерода (II)	131
	Оксид углерода (IV)	134
	Другие бинарные соединения углерода	136
	Угольная кислота	138
	Соли угольной кислоты	138
11.3.	Кремний	140
	Соединения с водородом	142
	Оксид кремния (IV)	143
	Кремниевые кислоты	145
	Соли кремниевых кислот	146
11.4.	Германий	148
	Оксид германия (IV)	149
11.5.	Олово	149
	Оксид олова (II)	150
	Гидроксид олова (II)	151

Соединения олова (IV)	151
11.6. Свинец	152
Соединения свинца (II)	153
Соединения свинца (IV)	154
Оксид свинца (II, IV)	155
12. Элементы подгруппы IVB	156
12.1. Общая характеристика	156
12.2. Титан	157
Соединения титана	158
12.3. Цирконий	159
Соединения циркония	160
12.4. Гафний	161
Соединения гафния	161
13. Элементы подгруппы VA	163
13.1. Общая характеристика	163
13.2. Азот	163
Водородные соединения азота	166
Соли аммония	169
Комплексы аммиака	169
Оксид азота (I)	170
Оксид азота (II)	170
Оксид азота (III)	171
Азотистая кислота и ее соли	172
Оксид азота (IV)	173
Оксид азота (V)	174
Азотная кислота	175
Соли азотной кислоты	177
13.3. Фосфор	180
Водородные соединения фосфора	181
Соединения фосфора с галогенами	182
Оксид фосфора (III)	182
Фосфористая кислота	183
Оксид фосфора (V)	183
Фосфорные кислоты	184
Соли ортофосфорной кислоты	185
13.4. Мышьяк	187
Водородное соединение мышьяка (арсин)	188
Соединения мышьяка (III)	188
Соединения мышьяка (V)	189
13.5. Сурьма	190
Водородное соединение сурьмы (стибин)	190
Соединения сурьмы (III)	190
Соединения сурьмы (V)	191
13.6. Висмут	192
Соединения висмута (III)	193
Соединения висмута (V)	194
14. Элементы подгруппы VB	195
14.1. Общая характеристика	195
14.2. Ванадий	196
Соединения ванадия	196
14.3. Ниобий	197
Соединения ниобия	198
14.4. Тантал	198
Соединения тантала	198

15. Элементы подгруппы VIA	199
15.1. Общая характеристика	199
15.2. Кислород	201
15.2.1. Озон	204
15.3. Сера	206
Сероводород	209
Сульфиды	210
Оксид серы (IV)	211
Сернистая кислота	212
Оксид серы (VI)	213
Серная кислота	214
Соли серной кислоты	216
Тиосерная кислота и ее соли	217
Тетратионовая кислота и ее соли	218
Пиросерная кислота и ее соли	218
Надсерная кислота и ее соли	218
15.4. Селен	221
Соединения селена	223
15.5. Теллур	224
15.6. Полоний	225
16. Элементы подгруппы VIB	227
16.1. Общая характеристика	227
16.2. Хром	228
Кислородные соединения хрома	229
Соединения хрома (II)	229
Соединения хрома (III)	229
Соединения хрома (VI)	231
Комплексные соединения хрома	232
16.3. Молибден	232
16.4. Вольфрам	233
17. Элементы подгруппы VIIA	235
17.1. Общая характеристика	235
17.2. Фтор	237
Водородное соединение фтора	239
Соли фтороводородной кислоты	240
Кислородное соединение фтора	241
17.3. Хлор	243
Водородное соединение хлора	245
Соли хлороводородной кислоты	246
Кислородсодержащие соединения хлора	246
Соединения хлора (I)	248
Соединения хлора (III)	250
Соединения хлора (IV)	250
Соединения хлора (V)	251
Соединения хлора (VII)	252
17.4. Бром	255
Водородное соединение брома	257
Кислородсодержащие соединения брома	258
17.5. Йод	259
Водородное соединение йода	261
Кислородсодержащие соединения йода	263
17.6. Астат	265
18. Элементы подгруппы VIIB	266
18.1. Общая характеристика	266

18.2.	Марганец	268
	Кислородсодержащие соединения марганца	269
	Соединения марганца (II)	271
	Соединения марганца (III)	272
	Соединения марганца (IV)	273
	Соединения марганца (V)	274
	Соединения марганца (VI)	275
	Соединения марганца (VII)	275
18.3.	Технеций	278
	Соединения технеция	278
18.4.	Рений	279
	Соединения рения	279
19.	Элементы подгруппы VIIA	281
19.1.	Общая характеристика	281
19.2.	Соединения ксенона	282
	Соединения ксенона (II)	282
	Соединения ксенона (IV)	283
	Соединения ксенона (VI)	283
	Соединения ксенона (VIII)	283
20.	Элементы подгруппы VIIB	284
20.1.	Общая характеристика	284
20.2.	Железо	286
	Оксид железа (II)	287
	Гидроксид железа (II)	288
	Соли железа (II)	288
	Оксид железа (III)	289
	Гидроксид железа (III)	290
	Соли железа (III)	291
	Соединения железа (VI)	292
	Комплексные соединения железа	292
20.3.	Кобальт	294
	Оксид кобальта (II)	295
	Гидроксид кобальта (II)	295
	Соли кобальта (II)	296
	Оксид кобальта (III)	297
	Гидроксид кобальта (III)	297
	Соли кобальта (III)	298
20.4.	Никель	299
	Оксиды никеля	300
	Гидроксиды никеля	300
	Соли никеля	301
20.5.	Платиновые металлы	302
	20.5.1. Рутений	302
	20.5.2. Родий	303
	20.5.3. Палладий	304
	20.5.4. Осмий	304
	20.5.5. Иридий	305
	20.5.6. Платина	306

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**
**БИОГЕННЫЕ
И АБИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**
Учебное пособие
Под ред. проф. В. В. Егорова

Генеральный директор *А. Л. Кноп*
Директор издательства *О. В. Смирнова*
Зав. редакцией ветеринарной
и сельскохозяйственной литературы *А. Е. Майорова*
Художественный редактор *С. Ю. Малахов*
Редактор *А. В. Андреев*
Корректор *А. В. Логунова*
Выпускающие *Н. К. Белякова, О. В. Шилкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.004173.04.07
от 26.04.2007 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lpbl.spb.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812)567-29-35, 567-05-97, 567-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 02.12.08.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 20. Тираж 1500 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru