

В И М И Х

Морозова Н.И.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



СУНЦ МГУ

ПЕРИОД	А I В		А II В		А III В		А IV В		А V В		А VI В		А VII В		А VIII В					
1	H ¹ 1,00794 ВОДОРОД ^{2,10}		ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА												He ² 4,002602 ГЕЛИЙ ^{5,50}					
	2	Li ³ 6,941 ЛИТИЙ ^{0,97}		Be ⁴ 9,012182 БЕРИЛЛИЙ ^{1,47}		B ⁵ 10,811 БОР ^{2,01}		C ⁶ 12,0107 УГЛЕРОД ^{2,50}		N ⁷ 14,0067 АЗОТ ^{3,07}		O ⁸ 15,9994 КИСЛОРОД ^{3,50}		F ⁹ 18,998403 ФТОР ^{4,10}		Ne ¹⁰ 20,1797 НЕОН ^{4,94}				
3		Na ¹¹ 22,989769 НАТРИЙ ^{0,93}		Mg ¹² 24,305 МАГНИЙ ^{1,23}		Al ¹³ 26,981539 АЛЮМИНИЙ ^{1,47}		Si ¹⁴ 28,0855 КРЕМНИЙ ^{2,25}		P ¹⁵ 30,973762 ФОСФОР ^{2,32}		S ¹⁶ 32,065 СЕРА ^{2,60}		Cl ¹⁷ 35,453 ХЛОР ^{2,83}		Ar ¹⁸ 39,948 АРГОН ^{3,20}				
	4	K ¹⁹ 39,0983 КАЛИЙ ^{0,91}		Ca ²⁰ 40,078 КАЛЬЦИЙ ^{1,04}		Sc ²¹ 44,955912 СКАНДИЙ ^{1,20}		Ti ²² 47,867 ТИТАН ^{1,32}		V ²³ 50,9415 ВАНАДИЙ ^{1,45}		Cr ²⁴ 51,9961 ХРОМ ^{1,56}		Mn ²⁵ 54,9380 МАРГАНЕЦ ^{1,60}		Fe ²⁶ 55,847 ЖЕЛЕЗО ^{1,64}		Co ²⁷ 58,933195 КОБАЛЬТ ^{1,70}		Ni ²⁸ 58,6934 НИКЕЛЬ ^{1,75}
5		Rb ³⁷ 85,4678 РУБИДИЙ ^{0,89}		Sr ³⁸ 87,62 СТРОНЦИЙ ^{0,99}		Y ³⁹ 88,90585 ИТРИЙ ^{1,11}		Zr ⁴⁰ 91,224 ЦИРКОНИЙ ^{1,22}		Nb ⁴¹ 92,90638 НИОБИЙ ^{1,23}		Mo ⁴² 95,94 МОЛИБДЕН ^{1,30}		Tc ⁴³ [98] ТЕХНЕЦИЙ ^{1,36}		Ru ⁴⁴ 101,07 РУТЕНИЙ ^{1,42}		Rh ⁴⁵ 102,9055 РОДИЙ ^{1,45}		Pd ⁴⁶ 106,42 ПАЛЛАДИЙ ^{1,35}
	6	Ag ⁴⁷ 107,8682 СЕРЕБРО ^{1,42}		Cd ⁴⁸ 112,411 КАДМИЙ ^{1,46}		In ⁴⁹ 114,818 ИНДИЙ ^{1,49}		Sn ⁵⁰ 118,71 ОЛОВО ^{1,72}		Sb ⁵¹ 121,76 СУРЬМА ^{1,82}		Te ⁵² 127,60 ТЕЛЛУР ^{2,02}		I ⁵³ 126,9045 ИОД ^{2,21}		Xe ⁵⁴ 131,293 КСЕНОН ^{2,40}				
7		Cs ⁵⁵ 132,90545 ЦЕЗИЙ ^{0,86}		Ba ⁵⁶ 137,327 БАРИЙ ^{0,97}		La* ⁵⁷ 138,90547 ЛАНТАН ^{1,08}		Hf ⁷² 178,49 ГАФНИЙ ^{1,23}		Ta ⁷³ 180,94788 ТАНТАЛ ^{1,33}		W ⁷⁴ 183,85 ВОЛЬФРАМ ^{1,40}		Re ⁷⁵ 186,207 РЕНИЙ ^{1,46}		Os ⁷⁶ 190,23 ОСМИЙ ^{1,52}		Ir ⁷⁷ 192,217 ИРИДИЙ ^{1,55}		Pt ⁷⁸ 195,084 ПЛАТИНА ^{1,44}
	8	Au ⁷⁹ 196,96657 ЗОЛОТО ^{1,42}		Hg ⁸⁰ 200,59 РТУТЬ ^{1,44}		Tl ⁸¹ 204,3833 ТАЛЛИЙ ^{1,44}		Pb ⁸² 207,2 СВИНЕЦ ^{1,55}		Bi ⁸³ 208,9804 ВИСМУТ ^{1,67}		Po ⁸⁴ [209] ПОЛОНИЙ ^{1,76}		At ⁸⁵ [210] АСТАТ ^{1,90}		Rn ⁸⁶ [222] РАДОН ^{2,06}		<p>A - главные подгруппы B - побочные подгруппы</p>		
9		Fr ⁸⁷ [223] ФРАНЦИЙ ^{0,86}		Ra ⁸⁸ [226] РАДИЙ ^{0,97}		Ac** ⁸⁹ [227] АКТИНИЙ ^{1,00}		Rf ¹⁰⁴ [261] РЕЗЕРФОРДИЙ ^{1,00}		Db ¹⁰⁵ [262] ДУБНИЙ ^{1,00}		Sg ¹⁰⁶ [266] СИБОРГИЙ ^{1,00}		Bh ¹⁰⁷ [267] БОРИЙ ^{1,00}		Hs ¹⁰⁸ [270] ХАССИЙ ^{1,00}		Mt ¹⁰⁹ [278] МЕЙТНЕРИЙ ^{1,00}		Ds ¹¹⁰ [281] ДАРМШТАДИЙ ^{1,00}
	10	Rg ¹¹¹ [281] РЕНТГЕНИЙ ^{1,00}		Cn ¹¹² [285] КОПЕРНИЦИЙ ^{1,00}		Nh ¹¹³ [286] НИХОНИЙ ^{1,00}		Fl ¹¹⁴ [289] ФЛЁРОВИЙ ^{1,00}		Mc ¹¹⁵ [289] МОСКОВИЙ ^{1,00}		Lv ¹¹⁶ [292] ЛИВЕРМОРИЙ ^{1,00}		Ts ¹¹⁷ [294] ТЕННЕСИН ^{1,00}		Og ¹¹⁸ [294] ОГАНЕСОН ^{1,00}		<p>■ s-элементы ■ d-элементы ■ p-элементы ■ f-элементы</p>		
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R ₂ O		RO		R ₂ O ₃		RO ₂		R ₂ O ₅		RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄				
ЛЕГУЧЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ							RH ₄		RH ₃		H ₂ R		HR							
ЛАНТАНОИДЫ 4f	58 Ce 140,116 ЦЕРИЙ ^{1,06}	59 Pr 140,90765 ПРАЗЕОДИМ ^{1,07}	60 Nd 144,242 НЕОДИМ ^{1,07}	61 Pm [145] ПРОМЕТИЙ ^{1,07}	62 Sm 150,36 САМАРИЙ ^{1,07}	63 Eu 151,964 ЕВРОПИЙ ^{1,01}	64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ ^{1,11}	65 Tb 158,92535 ТЕРБИЙ ^{1,10}	66 Dy 162,50 ДИСПРОЗИЙ ^{1,10}	67 Ho 164,93032 ГОЛЬМИЙ ^{1,10}	68 Er 167,259 ЭРБИЙ ^{1,11}	69 Tm 168,93421 ТУЛИЙ ^{1,11}	70 Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ ^{1,06}	71 Lu 174,967 ЛУЦЕЦИЙ ^{1,14}						
АКТИНОИДЫ 5f	90 Th 232,03806 ТОРИЙ ^{1,11}	91 Pa 231,03588 ПРОТАКТИНИЙ ^{1,14}	92 U 238,02891 УРАН ^{1,22}	93 Np [237] НЕПТУНИЙ ^{1,22}	94 Pu [244] ПЛУТОНИЙ ^{1,22}	95 Am [243] АМЕРИЦИЙ ^{1,22}	96 Cm [247] КЮРИЙ ^{1,22}	97 Bk [247] БЕРКЛИЙ ^{1,22}	98 Cf [251] КАЛИФОРНИЙ ^{1,22}	99 Es [252] ЭЙНШТЕЙНИЙ ^{1,22}	100 Fm [257] ФЕРМИЙ ^{1,22}	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ ^{1,22}	102 No [259] НОБЕЛИЙ ^{1,22}	103 Lr [262] ЛОУРЕНСИЙ ^{1,22}						



Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Н.И. Морозова

Неорганическая химия

ПОСОБИЕ ДЛЯ 11 ПРОФИЛЬНЫХ КЛАССОВ

МОСКВА – 2020

Научно-издательский центр «Луч»

УДК 373:546
ББК 24.1я72
М80

Морозова Н.И.

М80 **Неорганическая химия: пособие для 11 профильных-
классов.** – М.: ООО «Луч», 2020. – 178 с.
ISBN 978-5-87140-407-2

Данное пособие предназначено для изучения в 11 профильных классах химического и биологического отделений СУНЦ МГУ. В конце каждой части даны вопросы и задания к семинарам. Материал дополнен множеством фотографий реальных веществ и процессов.

Пособие может быть полезно учащимся старших классов, абитуриентам и учителям средних школ.

УДК 373:546
ББК 24.1я72

Рецензент
канд. хим. наук *А.И. Жиров*

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

ISBN 978-5-87140-407-2

© Н.И. Морозова, 2020
© Н.И. Морозова, оформление, 2020



Проблема многих изучающих химию – стремление заучить как можно больше свойств элементов и веществ наизусть. Это порочная практика. Конечно, без запоминания некоторых основополагающих фактов не обойтись. Но многие свойства возможно предсказать на основании химических теорий. Так, в органической химии широко используется теория строения А.М. Бутлерова. В неорганической химии властвует периодический закон Д.И. Менделеева. Есть и масса других теорий, с помощью которых выводятся и объясняются различные факты: например, окраска комплексных соединений (теория поля лигандов), устойчивость разных частиц (метод молекулярных орбиталей) и др.

Конечно, сложные химические теории в школе не изучаются. Но там, где это возможно, мы будем давать объяснения фактам или тенденциям с помощью уже изученных теорий либо предлагать читателю сделать это самостоятельно.

Мелким шрифтом выделен дополнительный материал.

Автор выражает глубокую благодарность А.И. Жирову за вдохновение, ценные идеи и критику, а также М.Ю. Павлову за помощь в оформлении периодической таблицы и таблицы растворимости и Е.А. Менделеевой за внимательное прочтение.

Все фотографии, не имеющие ссылки на источник, сделаны автором.

Периодическая таблица и свойства элементов

Тенденции изменения свойств элементов в периодической таблице

Одно из важных свойств элемента – **радиус атома**. Построим графики изменения радиуса атома в периоде и в группе по справочным данным (рис. 1.1, 1.2).

Почему радиус атома в периоде уменьшается? Потому что с ростом заряда ядра при том же числе электронных уровней растет сила притяжения электронов к ядру (вспомните закон Кулона), и электронная оболочка сжимается.

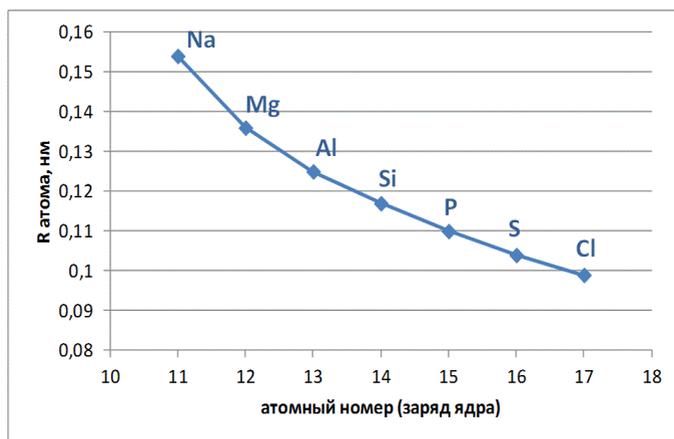


Рис. 1.1. Изменение радиусов атомов элементов 3-го периода

В периоде при переходе от каждого элемента к следующему заряд ядра возрастает на единицу, на внешний электронный уровень добавляется один электрон, при этом не меняется число уровней. Поэтому изменение радиуса атома плавное.

Почему в начале периода график идет более круто, а в конце более полого? Потому что увеличение заряда ядра на единицу для элемента, например, номер 11 означает увеличение на 9,1%, а для элемента номер 17 – всего на 5,9%, что менее существенно.

Почему радиус атома в группе увеличивается? Потому что растет число электронных уровней при одинаковой электронной конфигурации внешнего уровня.

Почему изменение радиусов атомов в группе происходит не плавно, а с изломами? В группе у соседних элементов может быть различная разница в заряде ядра. Так, заряды ядер лития и натрия, натрия и калия отличаются на 8 единиц (первые три точки графика). А между калием и рубидием, рубидием и цезием – 18 единиц заряда, ведь в 4 и 5 периодах по 18 элементов. Ясно, что рост заряда на 18 единиц приводит к гораздо большему увеличению силы притяжения электронов к ядру, чем при росте на 8 единиц, и радиусы атомов уменьшаются по сравнению с первоначальной тенденцией. Дальше – между цезием и францием – целых 32 элемента и разница в заряде 32 единицы! Как результат, радиус атома франция еще меньше отличается от радиуса атома цезия.

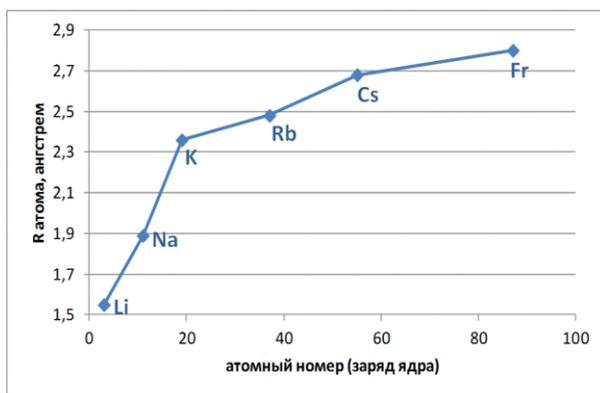


Рис. 1.2. Изменение радиусов атомов элементов главной подгруппы I группы

Рассмотрим теперь **потенциалы ионизации** атомов. Напомним, что потенциал ионизации показывает, насколько легко атом отдает электрон. Чем меньше потенциал ионизации, тем легче отнять электрон у атома, значит, тем выше металлические свойства элемента. Если в атоме более одного электрона, различают первый потенциал ионизации (характеризующий отрыв электрона от нейтрального атома), второй (от однозарядного катиона), третий и т.д.

Количественная характеристика всегда надежнее, чем использование общих тенденций. Так, мы выучили, что металлические свойства элементов растут вниз по группе. Теперь, если задать вопрос, какой элемент имеет более металлические свойства – цезий или франций, – мы ответим: франций, потому что он находится в той же группе, что цезий, но ниже. И будем неправы. Потому что рост металлических свойств вниз по

подгруппе – это общая тенденция, справедливая в *большинстве* случаев. Но не всегда.

Посмотрим на первые потенциалы ионизации щелочных металлов (рис. 1.3). У франция эта величина выше, чем у цезия! Т. е. франций проявляет металлические свойства в меньшей степени, чем цезий.

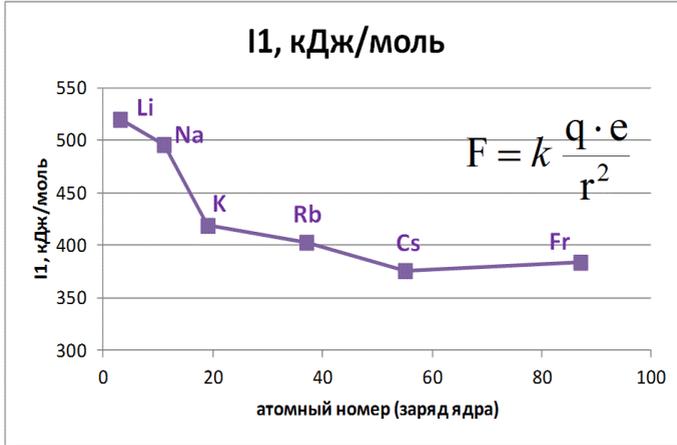


Рис. 1.3. Первые потенциалы ионизации элементов главной подгруппы I группы

И этому есть причина, имя которой все тот же закон Кулона. Сила притяжения между зарядами сильно увеличивается с ростом расстояния между ними (т. е. для внешнего электрона и ядра – с ростом радиуса атома). Но рост радиуса атома от натрия к калию существенно больше, чем от калия к рубидию или от рубидия к цезию (см. выше). А рост радиуса атома от цезия к францию еще меньше. Настолько меньше, что увеличение заряда (на целых 32 единицы!) «перевешивает» зависимость от радиуса, и сила притяжения внешнего электрона к ядру возрастает.

А как меняется потенциал ионизации в периоде (рис. 1.4)? Совсем не монотонно. Бор и кислород «проваливаются». С чем связаны заниженные значения потенциалов ионизации для этих элементов? С тем, что отрыв электрона приводит к энергетически выгодной электронной конфигурации (свободный 2p-подуровень в случае бора и наполовину заполненный в случае кислорода).

Что говорят нам значения последовательных потенциалов ионизации (рис. 1.5)? Они увеличиваются с каждым электроном, что логично: отобрать электрон у положительного иона труднее, чем у нейтрального атома, у двухзарядного катиона труднее, чем у однозарядного и т.д. Это увеличение практически линейно.

Однако в какой-то момент следует большой скачок, почти на порядок – для атома фосфора, например, это разница между 5-м и 6-м потенциалами ионизации. Чем объясняется такой скачок? Отрывом электрона от энергетически выгодной электронной конфигурации полностью заполненного уровня. Этот уровень становится внешним после удаления 5 электронов (и это отражает тот факт, что на внешнем уровне атома фосфора 5 электронов).

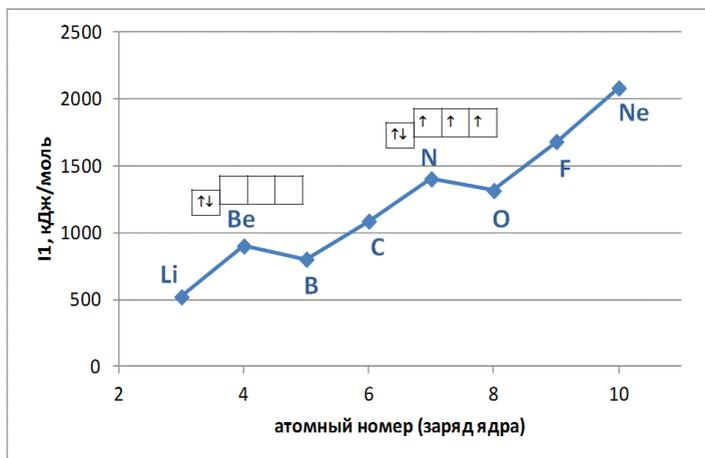


Рис. 1.4. Первые потенциалы ионизации элементов 2-го периода



Рис. 1.5. Последовательные потенциалы ионизации фосфора

Склонность атомов принимать электроны количественно выражается **средством к электрону**. Напомним, что это энергия, которая выделяется при присоединении атомом одного электрона с образованием отрицательно заряженного иона.

Сравним значения средства к электрону в группе. Неметаллические свойства уменьшаются вниз по группе, следовательно, мы должны ожидать монотонного падения средства к электрону. Для большинства элементов так и есть.

Однако у элементов конца 2-го периода проявляется более низкое средство к электрону, чем можно было бы ожидать. Присоединение электрона к этим атомам дает меньший выигрыш по энергии из-за слишком малого атомного радиуса (электронам в столь ограниченном пространстве «тесно»).

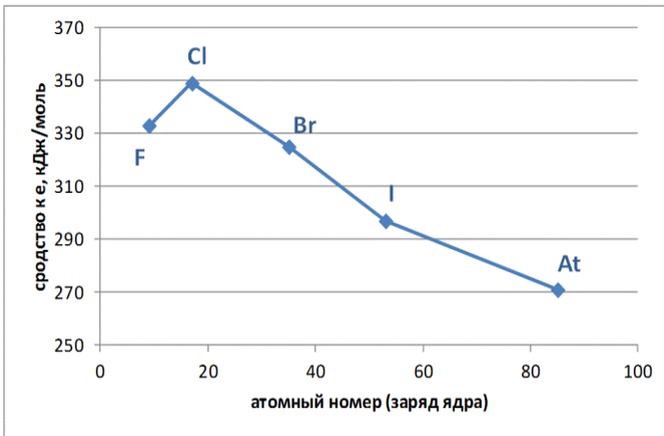


Рис. 1.6. Значения средства к электрону для элементов главной подгруппы VII группы

Рассмотрим изменение средства к электрону в периоде (рис. 1.7). Ожидается, что с увеличением неметаллического характера элементов слева направо по периоду средство к электрону будет повышаться. Однако зависимость снова далека от монотонной. Понижение средства к электрону в 3-м периоде наблюдается у магния (устойчивая электронная конфигурация – полностью заполненный подуровень) и у фосфора (устойчивая электронная конфигурация – наполовину заполненный подуровень).

Стоит обратить внимание на нюансы этого графика. Фосфор, хотя имеет сравнительно низкое средство к электрону, все же способен принимать электроны, ведь энергия при этом выделяется (средство к электрону положительно). Магний же принципиально не может принимать электроны, у него отрицательное средство к электрону. Зато натрий, как ни удивительно, вследствие положительного

(хоть и небольшого) сродства к электрону способен образовывать анионы Na^- (они действительно существуют в составе алкалидов – солей, содержащих анион щелочного металла; обычно в их состав также входит катион металла, связанный органическим полидентантным лигандом, таким как краун-эфиры, криптанды и др.).

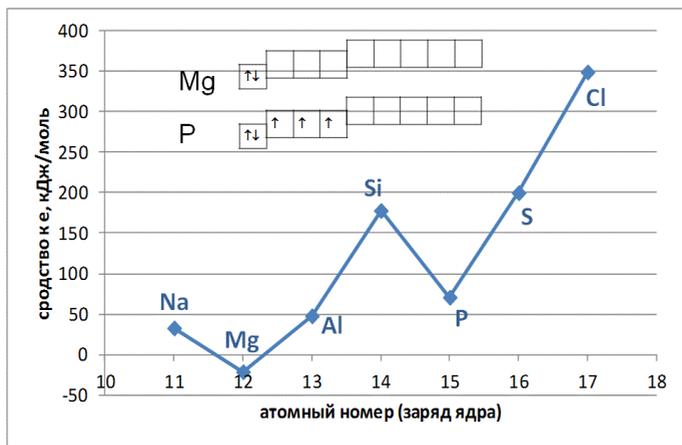


Рис. 1.7. Значения сродства к электрону для элементов 3-го периода

В отличие от потенциала ионизации и сродства к электрону – реальных физических величин, **электроотрицательность** – формальная характеристика атома, выражающая способность атома смещать к себе общую электронную пару полярной ковалентной связи в условных единицах.

Разные авторы (Л. Полинг, А.Л. Олред и Е. Рохов, Р. Малликен) предложили разные подходы к расчёту этой величины. Значения электроотрицательности, рассчитанные по различным методикам, отличаются. С точки зрения термодинамики удобнее пользоваться определением Малликена, по которому электроотрицательность равна полусумме потенциала ионизации и сродства к электрону. Однако численные значения, получаемые по этой шкале, иногда не коррелируют друг с другом. Например, согласно Малликену, электроотрицательность хлора (8,31) выше электроотрицательности азота (7,40), что противоречит экспериментальным данным: в реальности азот смещает к себе электронную пару связи N-Cl . С этой точки зрения адекватнее шкала Олреда-Рохова.

Сравнение электроотрицательностей элементов наглядно представлено на рис. 1.8. Кроме очевидных тенденций (повышение электроотрицательности слева направо по периоду и понижение сверху вниз по группе), стоит отметить пару нюансов. Во-первых, электроотрицательности первых элементов группы гораздо выше, чем остальных её элементов.

Особенно ярко это проявлено для водорода и элементов конца 2-го периода: фтора, кислорода, азота. Неудивительно, что свойства их соединений сильно отличаются от соединений других элементов группы. Во-вторых, в рядах *d*-элементов изменение электроотрицательности незначительно и немонотонно. Впрочем, для металлов редко используют термин «электроотрицательность», потому что они редко образуют ковалентные связи.

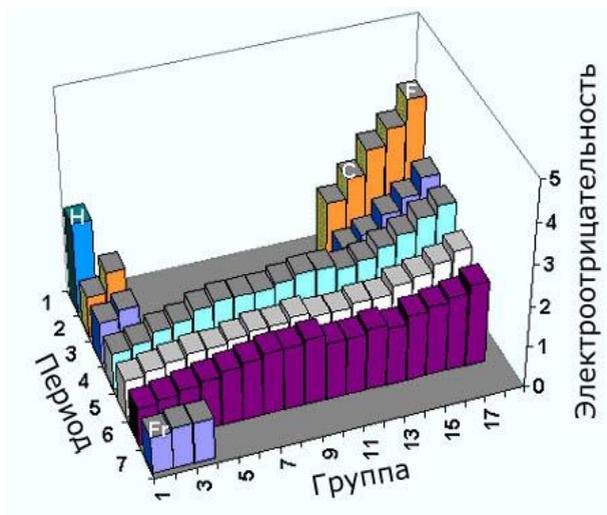


Рис. 1.8. Электроотрицательности элементов¹

Предсказание и сравнение свойств элементов

В периодической таблице упорядочены все химические элементы по своему электронному строению. А от электронного строения атомов зависят все свойства веществ. Получается, что из периодической таблицы можно вывести свойства любого химического элемента. Д.И. Менделеев в свое время так и сделал, предсказав свойства 11 неизвестных в его время элементов с большой точностью. Разумеется, от школьника нельзя требовать прозорливости великого ученого, но многие сведения об элементе можно извлечь из таблицы достаточно легко.

Рассмотрим **фосфор**. Он находится в 3-м периоде, значит, в электронной оболочке фосфора 3 электронных уровня. Он находится в главной подгруппе V группы, значит, на внешнем уровне 5 электронов, из них два *s* и три *p*. Кроме того, что это позволяет легко написать или нарисовать

¹ http://www.chem.asu.ru/org/ochem_bio/TOOX/e-otr.jpg

электронную конфигурацию атома, отсюда следует, что высшая степень окисления равна +5, устойчивая промежуточная +3 (за счет отдачи трёх *p*-электронов), а низшая –3 (трёх электронов не хватает до конфигурации ближайшего инертного газа). В свою очередь, из этого можно вывести состав соединений: высший оксид будет иметь формулу P_2O_5 , другой оксид P_2O_3 , водородное соединение PH_3 (во многих изданиях таблиц эти формулы приведены в открытую).

Если провести диагональ примерно из левого верхнего угла таблицы Менделеева в правый нижний, то элементы главных подгрупп выше диагонали будут неметаллами, а ниже – металлами. Самые типичные металлы находятся в левом нижнем углу таблицы, а самые типичные неметаллы – в правом верхнем. Элементы, находящиеся в районе диагонали, формально относятся к металлам или неметаллам, но в реальности занимают промежуточное положение. Фосфор находится выше этой диагонали. Значит, он неметалл. Следовательно, его оксиды (при строгом анализе надо уточнить: солеобразующие) имеют кислотный характер, водородное соединение летуче. Насколько типичным неметаллом является фосфор? От правого верхнего угла он далеко, т. е. фосфор проявляет неметаллические свойства весьма средне. Как окислитель он взаимодействует в основном с активными металлами, а с неметаллами проявляет чаще всего восстановительные свойства.

Сравнение свойств элементов на основании периодической таблицы

Поскольку свойства элементов зависят от их электронных конфигураций, а электронная конфигурация однозначно связана с местом в периодической таблице, сравнение элементов начинают с их расположения в периодической таблице и электронной конфигурации.

Химические свойства элементов проявляются в образовании ионов и ковалентных связей. При этом атомы стремятся приобрести устойчивую электронную конфигурацию. Это, как правило, конфигурация инертных газов (октет ns^2p^6 , у гелия $1s^2$), но возможны и другие. Так, устойчивы конфигурации с полностью заполненными электронными уровнями (например, $\dots 3s^2 3p^6 3d^{10}$ для Cu^+ , Zn^{2+}), наполовину заполненными подуровнями ($\dots 3s^2 3p^6 3d^5$ для Mn^{2+} , Fe^{3+}), свободными подуровнями ($\dots 3d^6 4s^0$ для Fe^{2+} , Co^{3+}).

При сравнении обязательно надо отразить как сходство, так и различие рассматриваемых элементов.

Сравним элементы барий и магний.

Ва и Mg находятся в главной подгруппе II группы таблицы Менделеева и имеют электронные конфигурации $\dots 3s^2$ и $\dots 6s^2$, соответственно. Чтобы приобрести устойчивую конфигурацию инертного газа, у них есть

формально две возможности: отдать два электрона или принять шесть. Какая из них реализуется? Первая, т. к. два электрона отдать легче. Таким образом, эти элементы не будут образовывать Э^{-6} , а образуют ионы типа Э^{+2} . Этим данные элементы сходны между собой.

Опишем различия. Какому из этих элементов легче отдать свои электроны? Электроны, находящиеся на 6-м уровне (далеко от ядра) притягиваются слабее, чем находящиеся на 3-м уровне. Следовательно, барий отдает электроны более охотно и является более активным металлом. (Можно привлечь справочные данные по потенциалам ионизации).

У магния меньше радиус атома, значит, ковалентные связи, образуемые магнием, будут прочнее. Почему? Потому что короче.

Кроме того, у магния меньше радиус катиона. Маленькие катионы обладают более высоким эффективным зарядом: они притягивают к себе анионы и нейтральные лиганды (например, H_2O) с большей силой, чем так же заряженные большие катионы. Почему? Напомним, что сила притяжения электрических зарядов значительно уменьшается с ростом расстояния между ними.

Из-за высокого эффективного заряда маленькие катионы сильно деформируют электронные оболочки анионов и нейтральных лигандов, вытягивая электронную плотность к себе и делая связь частично ковалентной. Следовательно, связи, образуемые магнием, будут носить более ковалентный характер, чем образуемые барием. Действительно, соединения бария преимущественно ионные, а магний может образовывать и ковалентные связи, например, в магнийорганических соединениях.

Сравнивая элементы, не надо путать их с простыми веществами и пытаться сравнивать свойства веществ: кристаллические решётки, температуры плавления и кипения, возможные химические реакции и т. п. Это совершенно лишнее.

Сравнение простых веществ

В отличие от предыдущего случая, нет необходимости подробно останавливаться на электронных конфигурациях, атомных и ионных радиусах, способности принимать и отдавать электроны. Эти сведения привлекаются лишь для объяснения разницы или сходства свойств веществ.

Какие свойства бывают у веществ? Во-первых, физические (агрегатное состояние при н. у., температуры фазовых переходов, растворимость в воде и т. п.). Физические свойства в большой степени определяются строением вещества (тип кристаллической решётки: молекулярная / атомная / металлическая, число атомов в молекуле), поэтому о нём стоит

упомануть. Во-вторых, химические (окислитель / восстановитель, активный / неактивный), следующие как из положения в периодической таблице, так и из строения.

Сравним фтор и иод.

Сходство:

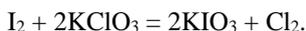
Оба элемента, образующие данные вещества, находятся в одной группе периодической таблицы. Вещества имеют двухатомные молекулы и в твердом состоянии – молекулярные кристаллические решётки.

Они оба неметаллы, поэтому проявляют окислительные свойства.

Различия:

Фтор – элемент 2-го периода, иод – 5-го. Поэтому у атома иода радиус больше, чем у фтора, связь в молекуле I_2 более длинная и менее прочная, электронная плотность связи более подвержена деформации, а следовательно, межмолекулярное взаимодействие у иода сильнее. Поэтому иод при н. у. твёрдый, а фтор – газ.

Фтор – активный неметалл, сильнейший окислитель. Иод – менее типичный неметалл, он менее активен как окислитель, чем фтор. Фтор реагирует со всеми простыми веществами, кроме He, Ne, Ar, многие его реакции сопровождаются горением и взрывом; иод же соединяется с металлами и водородом при высокой температуре. В отличие от фтора, иод может проявлять восстановительные свойства, например:



Обратите внимание, что сравниваемые свойства не должны представлять собой перечень физических параметров и химических реакций. Свойства должны быть названы кратко и обязательно обоснованы. Химические реакции следует приводить лишь как примеры, иллюстрирующие определённое свойство, и лишь тогда, когда это действительно необходимо.

Предсказание свойств элементов и веществ

Задания на предсказание – одни из самых сложных. Фактически вы должны воспроизвести логику Д.И. Менделеева. Впрочем, по отношению к нему вы занимаете выигрышную позицию: всё же с тех времен багаж знаний человечества, в том числе теоретических, сильно пополнился.

Предскажем свойства астата и постараемся сделать это наиболее полно, отразив как свойства элемента, так и простого вещества, а также типичных для него соединений. Этот элемент недостаточно изучен из-за небольшого времени жизни всех его изотопов.

Рассказ об **элементе** начинаем с его положения в периодической таблице. Элемент астат находится в главной подгруппе VII группы, в 6-м периоде. Поскольку это положение однозначно связано со строением атома, делаем вывод об электронной конфигурации: строение внешнего электронного уровня $...6s^2p^5$.

Шесть электронных уровней означают, что радиус атома довольно велик, несмотря на то что астат находится в конце периода. Поэтому двухатомная молекула, характерная для аналогов астата – галогенов – скорее всего неустойчива вследствие большой длины связи. Возможно, **простое вещество** астат имеет атомное строение. Может быть, реализуются разные аллотропные модификации – с молекулярным и атомным строением (сведения об астате весьма скудны, но упоминание о молекуле At₂ всё же в литературе есть). Но, каково бы ни было строение астата, он явно является твёрдым веществом с температурами кипения и плавления выше, чем у иода, т. е. T_{пл} > 113,5°C, T_{кип} > 184,4°C (справочные данные: T_{пл} = 244°C, T_{кип} = 309°C), так как атомы астата крупнее, и поэтому ван-дер-ваальсово взаимодействие в случае астата сильнее.

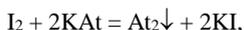
До достижения устойчивой электронной конфигурации инертного газа атому астата не хватает одного электрона, поэтому в соединениях **элемента** астата вероятна степень окисления –1.

Однако с увеличением радиуса атома в ряду F – Cl – Br – I – At внешние электроны удерживаются слабее (потенциал ионизации уменьшается, средство к электрону также уменьшается). Это проявляется в:

1) Уменьшении электроотрицательности. Электроотрицательность **элемента** астата будет, конечно, ниже, чем у иода, т. е. ниже 2,21 по Оллреду-Рохову, где-то на уровне водорода и элементов, промежуточных между металлами и неметаллами (справочные данные: 1,90; для сравнения: H 2,10; B 2,01; Sb 1,82). В связи с этим истинные ионные соединения возможны лишь с наименее электроотрицательными щелочными и щелочноземельными металлами, связь с другими металлами в гипотетических соединениях будет полярной ковалентной.

2) Уменьшении окислительных и увеличении восстановительных свойств **простых веществ**. Если фтор – активный неметалл, сильнейший окислитель, то у иода окислительные свойства выражены существенно слабее. Астат, скорее всего, будет проявлять свойства, промежуточные между металлами и неметаллами. В частности, окислительные свойства должны быть весьма слабы, восстановительные свойства более характерны.

3) Увеличении восстановительных свойств галогенид-иона Э[–] и вообще неустойчивости степени окисления **элемента** астата –1. Следует ожидать, что восстановительная способность астатид-иона At[–] будет ещё выше, чем у иодид-иона: так, иод должен вытеснять астат из астатидов:



а сухой астатид калия будет восстанавливать концентрированную серную кислоту преимущественно до H₂S (до минимальной степени окисления серы, тогда как иод дает параллельно и H₂S, и S):



4) Возрастании устойчивости положительных степеней окисления **элемента** астата по сравнению с отрицательными.

Степень окисления астата +1: HOAt, вероятно, будет проявлять амфотерные свойства (от HOCl к HOI сила кислот уменьшается, HOI уже способна диссоциировать не только по кислотному типу, но и с образованием I⁺ и OH[–]).

Степень окисления астата +7: Астатная кислота, скорее всего, подобно иодной кислоте, будет иметь формулу H_5AtO_6 , а не $HAtO_4$: увеличение радиуса атома ведёт к увеличению координационного числа. Однако следует заметить, что при образовании семи ковалентных связей астат «приобретает» 7 электронов «со стороны», а ведь он и свои удерживает с трудом. Вероятно, высокие степени окисления будут малоустойчивы (что характерно для металлов), и наиболее устойчива степень окисления +1.

Обратите внимание, что в тексте этого примера так и пестрят слова «вероятно», «скорее всего», «будет» и т. п. Таков обычный стиль «предсказаний»: мы говорим не о реальных фактах, отмеченных в экспериментах и описанных в литературе, а высказываем предположение.

Задания

1. Постройте и прокомментируйте зависимость первых потенциалов ионизации от атомного номера для элементов главной подгруппы VII группы; элементов 3-го периода.

2. Для элемента X получены следующие значения энергии ионизации (кДж/моль):

I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
801	2427	3660	25026	32827

В какой группе периодической таблицы находится X?

3. Какой атом охотнее принимает электрон – алюминий или кремний; фосфор или мышьяк; калий или кальций; кислород или сера? Как вы думаете, почему? Проверьте себя по справочным данным.

4. Куда смещена электронная плотность в молекулах боранов – к бору или водороду? А в молекуле иодида фосфора? Объясните с помощью электроотрицательности.

5. Кратко охарактеризуйте индий на основании положения в таблице Менделеева.

6. Сравните свойства элементов селена и брома; углерода и кремния.

7. Сравните свойства простых веществ калия и кальция; азота и фосфора.

8. Предскажите свойства франция; германия. Попробуйте предсказать свойства флёрвоя и оганесона в предположении, что закономерности периодической таблицы сохраняются у 2-го ряда 7-го периода (на самом деле это не так).

Часть II

Водород

Водород как элемент

Водород – самый распространённый элемент во Вселенной. Но на Земле он всего лишь 10-й по распространённости, 1 масс. % с учетом гидросферы. Как вы думаете, почему?

Водород имеет разные изотопы: обычный (протий) ${}^1\text{H}$, составляющий 99,985 % всего водорода на Земле; дейтерий ${}^2\text{H}$ или D (0,015 %), и радиоактивный тритий ${}^3\text{H}$ или T. Тяжёлые изотопы водорода уникальны тем, что тяжелее обычного водорода в 2 или даже в 3 раза! Именно поэтому замена обычного водорода на дейтерий или тритий заметно сказывается на свойствах вещества (табл. 2.1). Так, температуры кипения обычного водорода H_2 и дейтерия D_2 различаются на 3,2 градуса. Благодаря различию свойств обычной и тяжёлой воды (табл. 2.2) их можно разделять многократным кипячением или вымораживанием (а также некоторыми другими способами).

Таблица 2.1. Свойства водорода

Свойства	H_2	D_2	T_2
Температура плавления, К	13,957	18,73	20,62
Температура кипения, К	20,39	23,67	25,04
Энергия диссоциации, кДж/моль	435,88	443,35	446,9
Межъядерное расстояние, нм	0,07414	0,07416	0,07416

Таблица 2.2. Физические свойства обычной и тяжёлой воды

Свойства	H_2O	D_2O
Температура плавления, °С	0	3,8
Температура кипения, °С	100	101,4
Температура максимальной плотности, °С	4	11,6
Плотность при 25°С, г/мл	0,9971	1,1042

В периодической таблице водород помещают то в I группу, то в VII. И то, и другое не совсем корректно.

В I группу водород попадает из-за того, что в его атоме на внешнем и единственном уровне находится 1 электрон, и устойчивая степень окисления водорода +1, как у щелочных металлов. Но водород резко выбивается из характерных для этой группы тенденций. Он не является металлом. Потенциал ионизации атома водорода очень высок: 1312 кДж/моль (он сравним с типичными неметаллами и даже инертными газами: O 1314 кДж/моль, Cl 1251 кДж/моль, Kr 1351 кДж/моль). Т. е. получить ион водорода H^+ крайне сложно. Ионных соединений, в которых присутствовал бы ион H^+ , не существует, все соединения водорода в степени окисления +1 имеют ковалентные связи. Почему? Истинный ион H^+ – это «голый» протон, элементарная частица. Его радиус в $2,17 \cdot 10^8$ раз меньше радиуса атома водорода. Как следствие, он обладает чудовищным эффективным положительным зарядом и огромным поляризующим действием.

Почему же так легко образуется ион H^+ в воде и водных растворах? Потому что « H^+ » в данном случае лишь формальная запись, на самом деле образуется ион гидроксония H_3O^+ и более сложные ассоциаты, как то $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и др.

В VII группу водород помещают, делая акцент на его неметаллических свойствах. Водород – неметалл, образующий двухатомную молекулу с одинарной связью и ион H^- , подобно галогенам. Но если водород стоит в VII группе над фтором, то он должен быть более электроотрицательным элементом, а H_2 – более сильным окислителем, чем F_2 . Разумеется, это не так. Электроотрицательность водорода всего 2,1 (у бора 2,0; у иода 2,2). Сродство к электрону водорода составляет 73 кДж/моль, это для неметалла весьма немного, близко к значению для фосфора (71 кДж/моль). Т. е. водород – умеренный неметалл. Он больше склонен проявлять восстановительные свойства, чем окислительные.

Такая неувязка объясняется тем, что в 1-м периоде нет восьми групп. Их всего две. Если гелий по праву занимает место инертного газа, то водород – единственный элемент до него – «размазан» по всему пространству над элементами от лития до фтора. Возможно, было бы логично разместить его посередине (в IV группе), хотя и это предложение не идеально.

Строение и физические свойства водорода

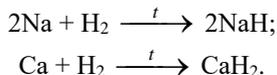
Водород – двухатомный газ H_2 . Он не имеет ни цвета, ни запаха. Это самый лёгкий газ. Благодаря этому свойству он использовался в аэроста-тах, дирижаблях и тому подобных устройствах, однако широкому применению водорода в этих целях мешает его взрывоопасность в смеси с воздухом.

Молекулы водорода неполярные и очень маленькие, поэтому взаимодействие между ними мало. В связи с этим он имеет очень низкие температуры плавления (-259°C , 14 К) и кипения (-253°C , 20 К). Из-за этого же водород практически нерастворим в воде. Зато его молекулы могут внедряться в кристаллические решётки некоторых металлов – например, Pt, Pd. В одном объеме палладия может быть «упаковано» почти 850 объёмов водорода.

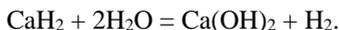
Окислительные свойства водорода. Гидриды

Связь в молекуле водорода очень короткая, а потому крепкая (см. табл. 2.1) и тяжело разрушается. Из-за этого многие реакции с участием водорода требуют катализатора.

Окислительные свойства водорода проявляются в реакциях только с самыми типичными металлами – щелочными и щелочноземельными (причем в этих случаях катализ не требуется). При нагревании с водородом они дают гидриды – твердые солеобразные вещества, содержащие в кристаллической решётке гидрид-ион H^- .



При взаимодействии с водой и кислотами ион H^- легко окисляется атомами водорода с частичным положительным зарядом или ионами H^+ (точнее, ионами гидроксония), выделяя молекулярный водород:



Так же реагируют с водой полимерные гидриды (например, гидриды алюминия, магния), т. к. электроотрицательность водорода выше, чем электроотрицательность связанного с ним атома, и атомы водорода несут частичный отрицательный заряд, вследствие чего H^+ их окисляет.

AlH_3 – электронодефицитная молекула. Соединяясь друг с другом, эти молекулы образуют твёрдый полимер $(\text{AlH}_3)_x$ – белый порошок, разлагающийся при 105°C с выделением водорода. Структура α -(AlH_3) $_x$ представляет собой совокупность октаэдров AlH_6 , объединённых шестью трёхцентровыми двухэлектронными связями Al-H-Al в кристаллический каркас.

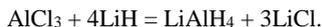
Полимерные гидриды получают косвенным путём, т. к. алюминий и магний не взаимодействуют с водородом. Например:



Алюмогидрид лития – соль, образующаяся при взаимодействии кислоты AlH_3 с основанием LiH в среде эфира:



Но если алюмогидрид лития получать из гидрида алюминия, а гидрид алюминия – из алюмогидрида лития, то возникает замкнутый круг. Разумеется, есть альтернативные способы получения LiAlH_4 , например (также в эфире):



В 1992 году группа российских учёных осуществила прямой синтез AlH_3 из водорода и алюминия, используя высокое давление (выше 2 ГПа – 20000 атм) и температуру (более 800 К). Значит ли это, что теперь алюминий реагирует с водородом? Обратите внимание, что условия этого процесса довольно экзотические, да и выход невелик. Процесс, не желающий протекать, *заставили* идти. Точно так же можно *заставить* корову есть мясо, если запихивать его в неё насильно, но это не будет означать, что корова *ест* мясо. Такая ситуация нередко встречается в химии, потому что ученых, одержимых идеей провести какую-то *не* идущую реакцию, не остановить (и это для науки хорошо).

Восстановительные свойства водорода

Как мы уже отмечали, из-за большой прочности молекулы реакционная способность водорода невелика. В обычных условиях (при отсутствии радикалов в реакционной смеси или катализатора) он реагирует лишь с самым агрессивным неметаллом – фтором. С хлором и бромом он соединяется на свету, с иодом при нагревании. Реакция с иодом в этих условиях обратима.

Реакция водорода с кислородом происходит с выделением большого количества теплоты. Эта реакция протекает по разветвлённому цепному механизму. С аналогами кислорода – серой, селеном и теллуrom – водород реагирует только при нагревании, реакции обратимы, глубина протекания уменьшается от серы к теллуру.

Несмотря на то, что азот обладает высокой электроотрицательностью, т. е. является типичным неметаллом, его молекула слишком прочна, и потому водород реагирует с азотом лишь в присутствии катализатора (например, губчатого железа), при повышенных давлении и температуре:



При очень высокой температуре (в электрической дуге) водород соединяется с углеродом, образуя метан CH_4 и незначительные количества других углеводородов:

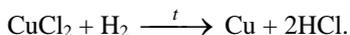
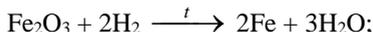


Обратите внимание на логичную тенденцию: чем более активен неметалл, тем лучше водород с ним взаимодействует, и наоборот.

С неметаллами, близкими водороду по электроотрицательности – кремнием, фосфором, бором и т. п. – водород не реагирует. Как же получают водородные соединения Si, P, B? Косвенным путём – реакцией бинарных соединений с водой:



Водород проявляет восстановительные свойства и в реакциях со сложными веществами. Это, например, восстановление оксидов и галогенидов:



Водород можно применять как восстановитель для извлечения металлов из оксидных и хлоридных руд. Реакции идут при нагревании. Они возможны благодаря высокой прочности образующихся связей Н–О (465 кДж/моль) и Н–Сl (432 кДж/моль). Металлы, имеющие более прочные связи с кислородом или хлором, с помощью водорода получить нельзя (например, Al из Al_2O_3 : энергия связи Al–O 485 кДж/моль).

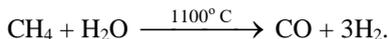
Также водород присоединяется к органическим непредельным веществам:



Реакции протекают в присутствии катализатора (обычно на основе Ni, Pd, Pt), при нагревании и под давлением. Это равновесные процессы. Если не повышать давление, то пойдет обратная реакция – дегидрирование.

Получение водорода

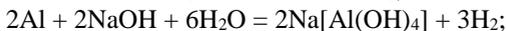
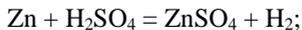
В промышленности водород получают в качестве побочного продукта электролиза водных растворов, но в основном переработкой углеводородного сырья – природного и попутного газа, кокса и т.п. В результате конверсии метана получают так называемый синтез-газ – смесь CO и H_2 , которую обычно не разделяют, а используют для органического синтеза.



Лабораторные методы получения водорода основаны главным образом на процессе



Это взаимодействие металлов, стоящих в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, с кислотами; взаимодействие активных металлов с водой; взаимодействие некоторых металлов с растворами щелочей:



Каждый из этих способов имеет свои недостатки. Реакция металлов с серной кислотой не отличается большой производительностью, т. к. нельзя увеличивать концентрацию кислоты более 20 – 25 %: водород загрязняется другими продуктами восстановления H_2SO_4 . Если брать соляную кислоту, продукт будет загрязнен хлороводородом. Реакция алюминия со щёлочью плохо поддается контролю, сильно разгоняясь по мере протекания, продукт загрязняется аэрозолем щёлочи. Реакция активных металлов со щелочами идет слишком бурно, с возможностью взрыва; продукт также нуждается в очистке от аэрозоля щёлочи.

Достаточно чистый водород получают из гидридов. Однако гидриды довольно дороги для того, чтобы использовать этот способ массово.

Как на самом деле, а не по учебнику, получают водород в лаборатории, если в нем возникает нужда? Для этого используют способность водорода в больших количествах внедряться в кристаллические решётки некоторых металлов. Так, сплав на основе интерметаллида $LaNi_5$ поглощает водород при высоком давлении, а при атмосферном давлении (или нагревании) отдаёт. С помощью крана тонкой регулировки можно создать заданный ровный поток чистого водорода из баллона с $LaNi_5$.

Водородные соединения неметаллов

Водородные соединения неметаллов имеют молекулярное строение, а потому характеризуются низкими значениями температур плавления и кипения. Их часто так и называют – летучие водородные соединения.

Больше всего разных водородных соединений образует углерод. Небольшой радиус атома С позволяет образовывать прочные связи как с атомами водорода, так и между атомами углерода, в последнем случае в том числе кратные. А максимальное число неспаренных электронов в возбуждённом состоянии среди элементов 2-го периода даёт ему богатые валентные возможности. Благодаря этому у углерода нет конкурентов. Водородные соединения углерода подробно рассматривались в курсе органической химии.

В подгруппе углерода с увеличением атомного радиуса прочность связей как Э–Н, так и в особенности Э–Э падает, причем уже у кремния кратные связи $Si=Si$ практически не реализуются. В соответствии с этим уменьшается многообразие водородных соединений. Кремний способен образовывать длинные цепи, но энергия связи $Si-Si$ всего 226 кДж/моль в сравнении с 348 кДж/моль для связи $C-C$. Его водородные соединения предельны: Si_nH_{2n+2} . У германия существуют соединения лишь до Ge_9H_{20} , причем они легко разлагаются при пропускании через нагретую трубку. Станнан SnH_4 медленно разлагается даже при комнатной температуре, а

дистаннан Sn_2H_6 еще менее устойчив. Пломбан PbH_4 нестабилен, хотя его образование можно зафиксировать, например, при электролизе с использованием свинцового катода.

Довольно много водородных соединений образует сосед углерода слева – бор. Строение боранов специфическое, в них присутствуют трёхцентровые двухэлектронные связи В–Н–В. Многие из них нестабильны даже при комнатной температуре и/или самовоспламеняются на воздухе. Простейший боран – B_2H_6 . Высшие бораны, как правило, устойчивее низших: так, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ стабилен при 150°C и не самовозгорается.

Другой сосед углерода – азот – образует, помимо аммиака NH_3 , гидразин $\text{NH}_2\text{--NH}_2$ и диимид NH=NH , причем диимид неустойчив (существует при довольно низких температурах). Особняком стоит ещё одно соединение азота с водородом – азотистоводородная кислота HN_3 . У фосфора известны фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 , причем последний самовоспламеняется на воздухе и разлагается на свету. Упомянут также о бедных водородом соединениях фосфора P_xH_y , где $x > y$, например, P_5H_2 , P_{12}H_6 . Энергия связи N–N (в гидразине) составляет 163 кДж/моль, а связи P–P 201 кДж/моль, поэтому бедные водородом соединения фосфора стабильнее соединений с цепочками N–N.

Важнейшее водородное соединение кислорода – вода H_2O . Кислород образует также пероксид водорода H_2O_2 , который медленно разлагается при обычных условиях. Упомянут о более богатых кислородом соединениях (H_2O_3 , H_2O_4), но они получаются в экзотических условиях и существуют лишь недолгое время при низких температурах. А вот у аналога кислорода – серы – кроме сероводорода H_2S , есть множество сульфанов H_2S_x , причём до $x = 9$ они выделены в индивидуальном виде. Почему так? Опять же дело в энергиях связи: O–O 146 кДж/моль, S–S 264 кДж/моль.

Обратите внимание, что для элементов конца 2-го периода (азот, кислород, фтор) энергии одинарной связи понижены по сравнению с их аналогами! При образовании ковалентной связи на внешний электронный уровень атома добавляется электрон соседа, а при очень малом радиусе атома это невыгодно. (Ситуация разбиралась в части I).

Рассмотрим **температуры кипения** простейших водородных соединений неметаллов (рис. 2.1). Температура кипения растёт с увеличением межмолекулярного взаимодействия. От HCl к HI немного увеличивается разность электроотрицательности водорода и другого элемента, но при этом сильно увеличивается длина связи, и величина диполя, таким образом, возрастает. Вследствие этого растёт межмолекулярное взаимодействие, и температура кипения зависит от длины связи практически линейно (хотя на небольшое отклонение от линейности стоит обратить внимание и задуматься над его причиной!).

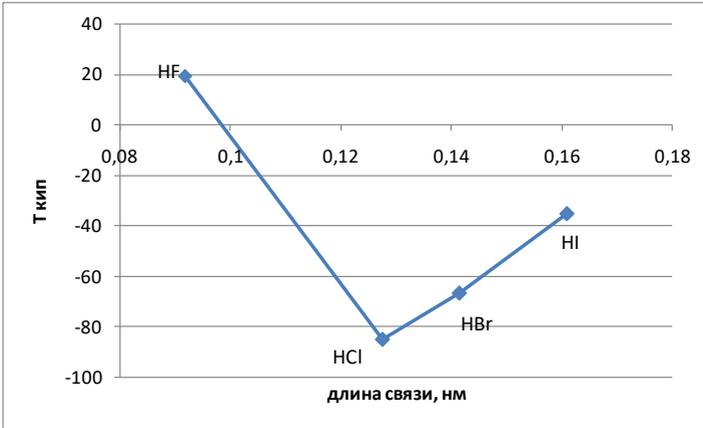


Рис. 2.1. Зависимость температур кипения простейших водородных соединений элементов главной подгруппы VII группы от длины связи Э-Н

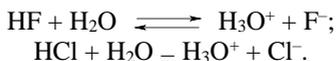
Но в левой части графика наблюдается резкий излом. Температура кипения HF существенно выше, чем та, которую можно было бы получить экстраполяцией правого участка графика. Почему? Фтор *гораздо* электроотрицательнее хлора, это самый электроотрицательный элемент. У трёх наиболее электроотрицательных элементов – фтора, кислорода, азота – связь с водородом настолько полярная, частичные заряды на атомах настолько велики, что сила этого взаимодействия приближается к энергии химической связи (энергия водородной связи между молекулами HF около 36 кДж/моль, энергия связи N-N в N₂O₃ 41 кДж/моль). Приближается к химической связи и природа этого взаимодействия, которое уже не сводится исключительно к электростатическому притяжению между диполями. У атома водорода, с которого атом фтора «стянул» электронную плотность, появляется вакантное место для электронов. Чьих? Естественно, «перекормленного» электронами атома фтора соседней молекулы. Между молекулами возникает **водородная связь**, несущая в себе черты как диполь-дипольного, так и донорно-акцепторного взаимодействия. Эта добавка к энергии межмолекулярного взаимодействия существенно влияет на физические свойства фтороводорода, в частности, температуры кипения и плавления.

В жидком виде водородные соединения могут подвергаться **самоионизации**, например:



Самоионизация протекает тем глубже, чем полярнее молекула вещества. Константа самоионизации воды всем известна – это ионное произведение воды $K^W = 10^{-14}$ при 25°C. Ионное произведение фтороводорода около 10^{-10} , а аммиака 10^{-33} (разумеется, в других условиях, т. к. при 25°C это газы). Жидкий метан самоионизации практически не подвергается.

Та молекула, которая принимает ион водорода, проявляет основные свойства, а та, которая его отдает – кислотные. **Кислотно-основные свойства** водородные соединения могут проявлять и в водных растворах. Так, водородные соединения элементов главных подгрупп VII и VI групп в водных растворах являются кислотами, потому что их молекулы отдают ион водорода молекуле воды:



Заметим, что первая реакция обратима (HF – слабая кислота), а вторая нет (HCl – сильная кислота). Это объясняется тем, что в процессе диссоциации кислоты разрывается связь Н–Э и образуется связь Н–О. В случае HCl, HBr, HI рвущаяся связь имеет меньшую энергию (432, 363 и 299 кДж/моль, соответственно), чем связь Н–О (499 кДж/моль), и процесс энергетически выгоден. А в случае HF рвущаяся связь (566 кДж/моль) прочнее образующейся, и процесс протекает лишь в малой степени.

Связи Н–S, Н–Se, Н–Te слабо полярны, и диссоциация H_2E в водном растворе происходит в небольшой степени. С ростом радиуса атома сила кислоты возрастает, т. к. разница в полярности связей невелика, а длина связи заметно растёт и падает ее прочность. В принципе, те же тенденции наблюдаются и в соседних группах. Но, поскольку водородные соединения элементов V и IV групп диссоциируют гораздо хуже, чем вода (см. значения констант в табл. 2.3), то их кислотные свойства в водных растворах не проявляются.

Таблица 2.3. Кислотные свойства водородных соединений неметаллов

	pK^{a}_1		pK^{a}_1		pK^{a}_1		pK^{a}
CH_4	40	NH_3	35	H_2O	14	HF	3,1
		PH_3	27	H_2S	7,2	HCl	-7,1
				H_2Se	3,8	HBr	-9,1
				H_2Te	3,0	HI	-10,7

Однако аммиак является более сильным основанием, чем вода ($\text{pK}^{\text{b}} = 4,8$), и в водном растворе показывает основные свойства, забирая у воды ион водорода:



Фосфин почти не проявляет свойства основания ($pK^b = 27,4$).

Вода

Вода – самое распространенное соединение водорода. Общая масса воды на нашей планете около $1,4 \cdot 10^{18}$ т.

Молекула воды имеет угловое строение, поскольку вокруг атома кислорода находятся не только 2 атома водорода, связанные с ним ковалентными связями, но и 2 неподелённые пары атома кислорода, все 4 электронных облака направлены по углам тетраэдра с атомом О в центре. По этой причине молекула воды представляет собой диполь – центры положительных и отрицательных зарядов в ней разнесены (рис. 2.2).

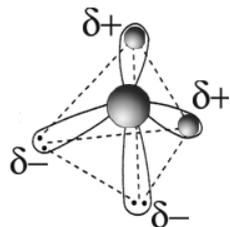


Рис. 2.2. Строение молекулы воды

Энергия водородной связи в воде около 21 кДж/моль. Водородная связь вносит свои коррективы, кроме температур плавления и кипения, в значение теплоёмкости. У воды теплоёмкость составляет 4,18 Дж/(К·г): для того, чтобы нагреть один грамм воды на один градус, необходимо передать этому грамму воды 4,18 Дж энергии. Это абсолютный рекорд, теплоёмкость жидкостей и твёрдых веществ лежит обычно в интервале 0,1 – 2,5 Дж/(К·г). Значительная часть тепла, передаваемого воде, расходуется на разрыв водородных связей.

К чему приводит высокая теплоёмкость воды? Ночью вода остывает медленно, а днем так же медленно нагревается. Наверное, некоторые замечали, что утром вода холоднее песка на пляже, а ночью – теплее. Медленно остывая осенью и постепенно отдавая аккумулированное тепло и медленно нагреваясь весной, водные массы планеты смягчают переход от лета к зиме и от зимы к лету. Поэтому в местностях, примыкающих к морям, и на островах более мягкий и «смазанный» климат, чем контрастный климат центральных областей материков.

Из-за высокой теплоёмкости воду охотно применяют в энергетике в качестве теплоносителя.

Повышенное взаимодействие между молекулами воды обуславливает ее высокое поверхностное натяжение (в этом параметре вода уступает лишь ртути). Молекулы на поверхности жидкости испытывают действие межмолекулярного притяжения только со стороны жидкости, и каждая «плавающая» на поверхности молекула как бы втягивается своими соседками внутрь слоя жидкости. Именно поэтому в невесомости жидкости приобретают форму шара. У воды поверхностное натяжение равно

72 мН/м при 25 °С. У этилового спирта оно в 3,5 раза меньше. Благодаря поверхностному натяжению воды можно налить в чашку чай «с горкой»: если делать это медленно и аккуратно, то можно увидеть, что поверхность жидкости образует крохотный купол над краями чашки. Со спиртом такой номер уже не пройдет!

В твердом состоянии каждая молекула воды образует ровно четыре водородных связи с соседними молекулами. Эти связи направлены под строго определёнными углами, диктуемыми строением молекулы. В результате получается рыхлый ажурный каркас (рис. 2.3)

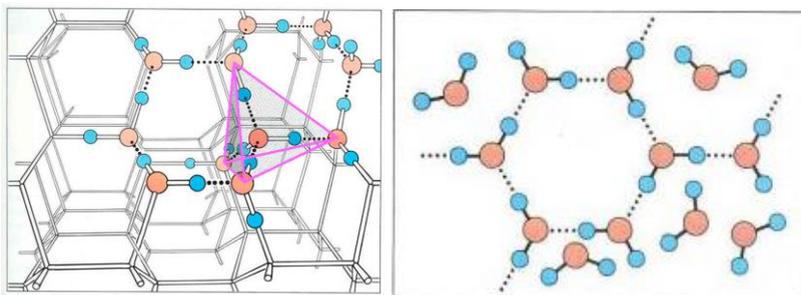


Рис. 2.3. Кристаллическая структура льда² (слева) и структура жидкой воды (справа)

Именно из-за такой рыхлой структуры плотность льда меньше плотности жидкой воды. Благодаря этому лёд не тонет, защищая водоёмы от промерзания. При таянии каркас частично разрушается, некоторые молекулы воды покидают свои места и переходят в пустоты, поэтому плотность при плавлении льда увеличивается:

Координационное число атома кислорода во льду равно 4, а в жидкой воде, когда молекулы заполняют пустоты каркаса, оно постепенно растёт: так, при 15 °С оно составляет 4,4, при 83 °С – 4,9. Однако максимальная плотность наблюдается при 4 °С и равна 1 г/мл. При дальнейшем нагревании в соответствии с законом о тепловом расширении плотность снова начинает падать: горячая вода легче холодной. Но наблюдаемое тепловое расширение воды меньше теоретического из-за того, что процесс разрушения ажурных структур продолжает идти и при нагревании выше 4 °С. Любопытно, что если бы вода представляла собой простую совокупность молекул, без сохранения существенных фрагментов каркаса, то её плотность составила бы 1,84 г/мл.

Ближний порядок в расположении молекул воды (квазикаркас) сохраняется вплоть до самого кипения. При плавлении льда рвётся не более 15 % водородных

² <https://i0.wp.com/ledovydom.ru/wp-content/uploads/2016/04/ice-foto-topic-ice-modification-2.jpg>

связей между молекулами, и даже при температуре кипения в воде содержатся ассоциаты молекул, соединенных водородной связью. Димеры воды обнаруживаются и в парах.

На рис. 2.3 ясно видно, что каркас имеет гексагональную симметрию: основным элементом структуры является шестиугольник из шести молекул воды. Эта структура проявляется во внешнем виде кристаллов воды – снежинок. Вот как выглядят снежинки в электронном микроскопе (представление о масштабах изображения можно получить из подписи в правом углу фотографии, рис. 2.4³).

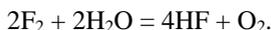
Вопреки бытовому представлению, чистая вода почти не проводит электрический ток. Электропроводность природной воды связана с растворёнными в ней веществами.

Химические свойства воды

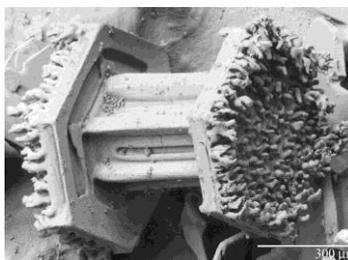
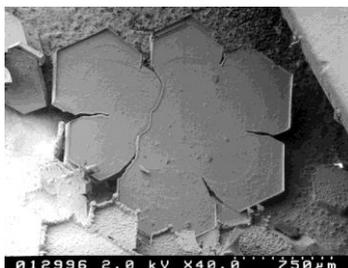
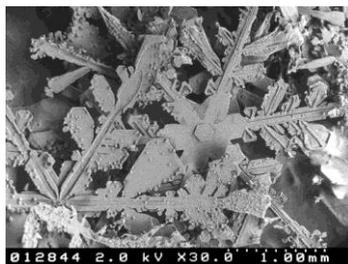
1. Взаимодействие с некоторыми металлами.

Вспомните, с какими металлами и при каких условиях реагирует вода (обсуждалось при рассмотрении электрохимического ряда напряжений).

2. Взаимодействие с неметаллами. Из неметаллов с водой реагируют только галогены – фтор, хлор, бром и иод. Фтор – самый сильный окислитель – вытесняет из воды более слабый окислитель – кислород. Вода фактически горит во фторе:



Хлор, бром и иод взаимодействуют с водой обратимо и в небольшой степени. Поэтому «хлорная вода», «бромная вода» и «иодная вода» (кстати, эти названия следует помнить) – это в большей мере растворы хлора, брома и иода, чем продуктов весьма слабо протекающей реакции.



Снежинки в электронном микроскопе

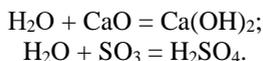
³ Фотографии с сайта www.wired.com. Получены в сельскохозяйственном исследовательском центре Белтсвила, штат Мэрилэнд.

Роль воды в ней – среда, способствующая диспропорционированию галогенов:



Диполи воды и немногочисленные ионы водорода и гидроксил-ионы разрывают молекулу хлора. При этом положительно заряженный конец диполя или ион водорода отрывает хлорид-ион Cl^- , и образуется соляная кислота HCl . Гидроксил-иону остаётся Cl^+ , и при их соединении получается хлорноватистая кислота HOCl .

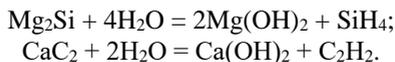
3. Взаимодействие с оксидами. Вода реагирует с некоторыми кислотными и основными оксидами, давая гидроксид – соответственно кислоту или основание:



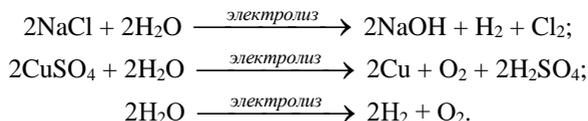
Следует отметить, что не всякий кислотный или основной оксид взаимодействует с водой. Так, хотя SiO_2 является кислотным оксидом, он не реагирует с водой (иначе не существовало бы песчаных пляжей: песок тут же растворялся бы в воде).

Как узнать, будет ли взаимодействовать оксид с водой? Нужно посмотреть в таблицу растворимости и найти растворимость соответствующего гидроксида (кислоты или основания). Если гидроксид растворим, то оксид реагирует с водой. Если гидроксид нерастворим, то оксид с водой не реагирует.

4. Взаимодействие с бинарными соединениями активных металлов. Обсуждённое ранее взаимодействие с гидридами – частный случай взаимодействия воды с целой группой бинарных соединений. Это соединения активных металлов с неметаллами, водородные соединения которых не проявляют кислотных свойств – нитриды, фосфиды, бориды, карбиды, силициды и т. п. При их реакции с водой образуется гидроксид соответствующего металла и выделяется водородное соединение неметалла:



5. Электролиз водных растворов щелочей, кислот, некоторых солей:

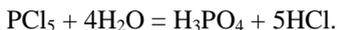


Стоит отметить, что разложить воду по последней реакции за счет нагревания – нереальная задача. Даже при 2000°C степень протекания

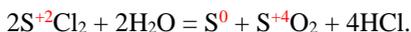
этой реакции не превышает 2 %. Очень зря непросвещённые граждане так любят ее писать!

6. Гидролиз солей. Вспомните, как он протекает.

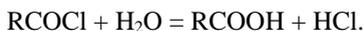
7. Гидролиз соединений неметаллов. В отличие от солей, соединения неметаллов – молекулярные вещества. Молекула воды подходит к отрицательно заряженной части молекулы соединения, ориентируясь положительным концом диполя, и образует связь между атомом водорода и атомом неметалла. Атомы менее электроотрицательного неметалла соединяются с группой OH, образуя гидроксид (т. е. кислородсодержащую кислоту):



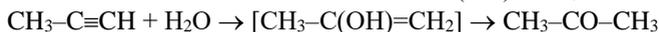
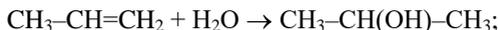
Если неметалл в данной степени окисления не может образовать в водном растворе стабильный гидроксид, происходит диспропорционирование до ближайших устойчивых степеней окисления:



8. Гидролиз органических соединений. Эта реакция относится к типу нуклеофильного замещения (S_N):



9. Гидратация непредельных органических соединений в присутствии кислот (электрофильное присоединение, A_E):



(реакция Кучерова, в присутствии Hg^{2+}).

Задания

1. Водород – самый распространённый элемент во Вселенной. Но на Земле он всего лишь 10-й по распространённости, 1 масс.% с учетом гидросферы. Как вы думаете, почему?

2. Найдите в литературе не описанные в этом разделе способы разделения обычной и тяжёлой воды.

3. Какие соображения вы можете привести в обоснование помещения водорода в IV группу и против этого?

4. Иногда встречается утверждение, что с помощью водорода можно получить из оксидов металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений правее марганца. Почему оно неверно?

5. Напишите уравнение реакции, в которой водород одновременно повышает и понижает степень окисления.

6. Водород проявляет окислительные свойства с: 1) H_2 ; 2) O_2 ; 3) Ca; 4) Al; 5) Cu; 6) P; 7) S; 8) CuO; 9) Al_2O_3 .

7. Водород проявляет восстановительные свойства с: 1) H_2 ; 2) O_2 ; 3) Ca; 4) Al; 5) Cu; 6) P; 7) S; 8) CuO; 9) Al_2O_3 .

8. Напишите уравнение реакции, подходящей для получения водорода взаимодействием металла с кислотой; взаимодействием металла с раствором щелочи; электролизом водного раствора. Реакции не должны повторять приведенные в тексте раздела.

9. Почему диимид $NH=NH$ существует, а его аналог $PH=PH$ – нет?

10. Попробуйте объяснить небольшое отклонение от линейности в зависимости температуры кипения HCl , HBr , HI от длины связи.

11. Экстраполировав участок графика зависимости температур кипения HCl , HBr , HI от длины связи, найдите гипотетическую температуру кипения HF в отсутствие водородной связи.

12. Постройте зависимость температур кипения простейших водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы от длины связи. Объясните резкий излом в начале графика и небольшое отклонение от линейности далее. У какого вещества температура кипения выше – HF или H_2O ? Почему? Экстраполировав правый участок графика, найдите гипотетическую температуру кипения воды в отсутствие водородной связи.

13. Постройте зависимость температур кипения простейших водородных соединений элементов главной подгруппы V группы от длины связи. Объясните резкий излом в начале графика. Наблюдается ли отклонение от линейности в ряду $PH_3 - AsH_3 - SbH_3$? Попробуйте объяснить причину. У какого вещества температура кипения выше – HF или NH_3 ? Почему? Экстраполировав правый участок графика, найдите гипотетическую температуру кипения аммиака в отсутствие водородной связи.

14. Как экспериментально доказать, что HI сильнее HCl ?

15. Используя теорию Бутлерова, предскажите, как будут различаться основные свойства аммиака и гидразина; кислотные свойства H_2S и H_2S_2 .

16. С какими металлами и при каких условиях реагирует вода? Какие продукты при этом образуются?

17. Напишите уравнения взаимодействия с водой фосфида натрия, карбида алюминия, нитрида кальция.

18. Напишите уравнения гидролиза K_2HPO_4 , Na_2CO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $Pb(NO_3)_2$. Найдите в справочниках необходимые константы и рассчитайте pH 0,01 M растворов этих веществ.

19. Напишите уравнения гидролиза PBr_3 , SOCl_2 , ICl_3 , BrF_5 .
20. Вода является окислителем в реакции с: 1) фтором; 2) иодом; 3) калием; 4) силицидом кальция; 5) ацетиленом.
21. Вода является восстановителем в реакции с: 1) фтором; 2) иодом; 3) калием; 4) силицидом кальция; 5) ацетиленом.

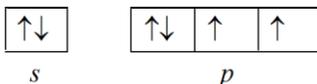
Кислород

Кислород как элемент

Кислород – довольно распространённый элемент. В составе Солнца он занимает 3-е место, а в земной коре – 1-е (47 масс. %). В земной атмосфере кислород на 2-м месте (21 об. %), в основном он находится там в виде молекулярного кислорода. Но в стратосфере под действием жёсткого ультрафиолетового излучения ($\lambda = 175 - 242$ нм) образуется озон. Ультрафиолет с другой энергией ($\lambda = 280 - 320$ нм) приводит к распаду озона. За счёт этих превращений озоновый слой защищает поверхность Земли от опасного ультрафиолета.

В природе существуют три изотопа кислорода: ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %), ^{18}O (0,2 %).

Кислород – второй по электроотрицательности неметалл. На внешнем уровне атома кислорода 6 электронов:



Поэтому он склонен приобретать 2 электрона, завершая октет и превращаясь в анионы O^{2-} , или образовывать 2 ковалентные связи за счёт неспаренных электронов. Основная его валентность II. В зависимости от электроотрицательности атомов, связанных с кислородом, реализуются различные степени окисления.

Таблица 3.1. Примеры соединений с двухвалентным кислородом в разных степенях окисления

-2	-1	0	+1	+2
H-O-H	H-O-O-H	H-O-F	F-O-O-F	F-O-F

Неподелённая пара может задействоваться для образования связи по донорно-акцепторному механизму (рис. 3.1), в таком случае кислород проявляет валентность III (примеры: озон, CO, ион гидроксония). Обратите внимание, что в озоне один из атомов кислорода имеет валентность I.

Кислород может предоставлять для донорно-акцепторной связи и вторую электронную пару. Например, четырёхвалентен центральный атом O в оксиацетате бериллия. В корунде Al_2O_3 атомы кислорода имеют координационное число

4. С натяжкой можно считать четырёхвалентным атом кислорода в кристаллической решетке льда (2 ковалентные связи + 2 водородные), однако статус водородной связи для подсчета валентности сомнителен.

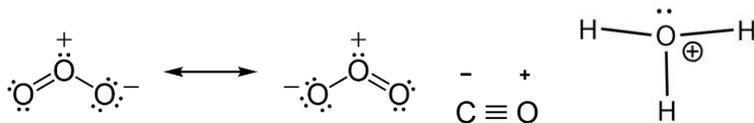


Рис. 3.1. Структура частиц с трёхвалентными атомами кислорода

Строение и физические свойства простых веществ

Кислород образует двухатомную молекулу, атомы в которой связаны двойной связью. При н. у. кислород – бесцветный газ. Ниже -183°C он превращается в голубую жидкость, а ниже -219°C – в синие кристаллы.

Имея неполярную молекулу, кислород плохо растворим в воде. Его можно было бы считать нерастворимым, однако роль растворенного кислорода для жизни на Земле столь велика, что пренебречь его растворимостью не получается: рыбы дышат кислородом, растворенным в воде.

У элемента кислорода есть ещё одно простое вещество – **озон**. Если усреднить две резонансные структуры, приведенные выше, получится такая формула (рис. 3.2). Молекула озона полярна, и межмолекулярное взаимодействие в озоне значительно сильнее, чем в кислороде. Температура кипения озона -112°C (на 71° выше, чем у кислорода), температура плавления -193°C . Растворимость озона в воде в 10 раз выше: если в 1 л воды растворится 50 мл кислорода, то озона – 500 мл.

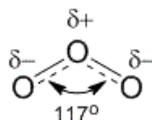


Рис. 3.2. Структура молекулы озона

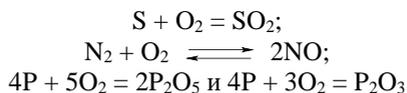
Озон обладает более выраженной окраской: это синеватый газ, а в жидком состоянии озон ярко-синий.

Озон имеет резкий запах, похожий на запах SO_2 (кстати, и строение молекул у них похоже), и ядовит. Полезность озона для здоровья – миф. В небольших концентрациях он применяется для дезинфекции воздуха и воды (как раз потому, что ядовит в том числе для бактерий).

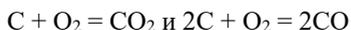
Есть сведения о менее стабильных частицах O_4 (так называемый оксозон, представляющий собой скорее ассоциат двух молекул кислорода, чем отдельное вещество) и O_8 (ϵ -кислород – твёрдое вещество тёмно-красного цвета, которое образуется при комнатной температуре и давлении более 10 ГПа), а также о разных фазах высокого давления, отличающихся не молекулярным составом, а кристаллической решёткой.

Окислительные свойства простых веществ

Кислород окисляет почти все простые вещества, кроме инертных газов, галогенов и таких неактивных металлов, как золото и платина. При взаимодействии образуются, *как правило*, высшие оксиды соответствующих элементов. *В некоторых случаях* образуются не высшие оксиды, а другие продукты, например, такие оксиды, в которых атом-партнер «отдает» атомам кислорода не все свои электроны. Например:



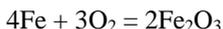
(в зависимости от избытка/недостатка кислорода);



(в зависимости от избытка/недостатка кислорода);



(при сравнительно низких температурах) или

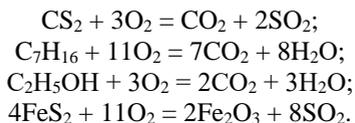


(при высоких температурах).

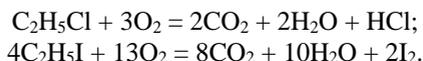
Все перечисленные реакции, кроме соединения азота с кислородом, экзотермические, инициируются поджиганием.

Реакции со щелочными металлами имеют особенности. Натрий при горении в кислороде образует не оксид, а пероксид – соединение, в котором атом кислорода «принял» не 2 электрона, а 1. Калий образует надпероксид – соединение, в котором атом кислорода «принял» не 2 электрона, а 0,5 (на самом деле, группировка из 2 атомов кислорода «приняла» 1 электрон).

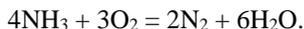
Кислород окисляет многие сложные вещества. При этом, *как правило*, образуются те же продукты, которые получаются при горении в кислороде простых веществ соответствующих элементов:



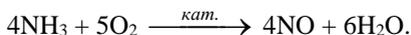
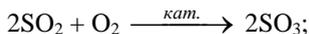
Вещества, содержащие атомы галогенов, дают в продуктах горения галогеноводород или молекулы галогена (в зависимости от восстановительной способности Hal^-):



Азотсодержащие вещества обычно сгорают с образованием молекул азота:



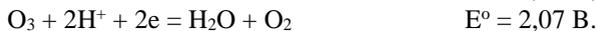
Однако с помощью катализаторов это можно изменить:



Оксид азота (II) NO окисляется кислородом при обычных условиях с образованием бурого оксида азота (IV):

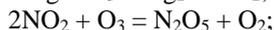
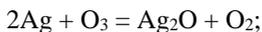


Кислород – хороший окислитель, но **озон** – окислитель гораздо сильнее.



По окислительно-восстановительному потенциалу озон находится между фтором (2,87 В) и хлором (1,36 В).

Озон взаимодействует с веществами с выделением кислорода. Он окисляет такие неактивные металлы, как серебро; сложные вещества – *обычно* (но не всегда!) до высших степеней окисления, щелочные металлы и их кислородные соединения – до озонидов:



«Равнодушны» к озону лишь золото и платиновые металлы.

Качественная реакция на присутствие озона – посинение влажной подкрахмальной бумажки из-за образования иода:

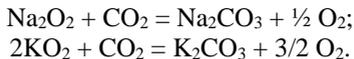


Получение кислорода

В промышленности кислород получают из воздуха, сжижая его и перегоняя. Кислород закачивают в баллоны, которые используют в лаборатории и других местах, где он нужен.

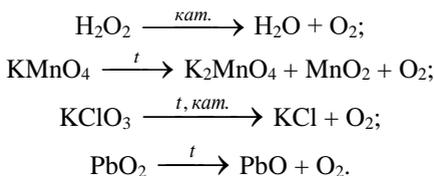
В условиях замкнутой циркуляции воздуха (подводные лодки, космические корабли, изолирующие противогазы) проводят регенерацию кислорода с помощью смеси пероксида и надпероксида. При этом не только выделяется кислород, но и поглощается углекислый газ. Чтобы

давление в системе не изменялось, применяют смесь Na_2O_2 и KO_2 в мольном отношении 1 : 2:



Кислород выделяется при электролизе водных растворов солей (кроме тех, анионы которых окисляются легче воды), кислот (то же замечание), оснований.

Есть еще «книжные» методы получения кислорода разложением кислородсодержащих соединений:



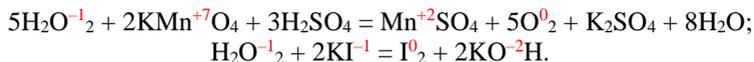
Все эти реакции действительно протекают, но ради получения кислорода их не проводят.

Водородные соединения кислорода

Кроме **воды**, подробно рассмотренной в части II, кислород образует еще одно водородное соединение – **пероксид водорода**. Молекула H_2O_2 нелинейна, каждый атом кислорода находится в тетраэдрическом окружении двух связывающих и двух неподелённых электронных пар (рис. 3.3).

Полярность связи O–H в перексиде водорода выше, чем в воде, что увеличивает прочность водородных связей, и температура кипения H_2O_2 выше: 152°C.

Атом кислорода в молекуле пероксида водорода имеет промежуточную степень окисления –1. Поэтому в реакциях с типичными окислителями он выступает восстановителем, а с типичными восстановителями – окислителем:



Чистый пероксид водорода нестабилен. Даже в водных растворах H_2O_2 постепенно разлагается с выделением кислорода (на свету быстрее). При этом H_2O_2 одновременно проявляет и окислительные, и восстановительные свойства – диспропорционирует.

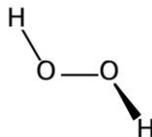


Рис. 3.3.
Строение H_2O_2

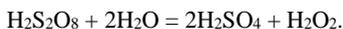


В присутствии катализаторов (например, MnO_2) разложение происходит очень быстро. В крови содержится фермент каталаза, разлагающий пероксид водорода. Поэтому при обработке раны «перекисью» она шипит и пузырится: это выделяется кислород.

Пероксид водорода получают электролизом раствора серной кислоты. На аноде сульфат-анион окисляется с образованием пероксосерной кислоты:



При гидролизе пероксосерной кислоты получается пероксид водорода:

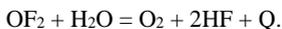


Фториды кислорода

Часто утверждают, что кислород проявляет восстановительные свойства в реакции с фтором. Но кислород с фтором не реагирует (то, что сколько-то процентов O_2F_2 обнаруживается при -200°C в крайне разреженной смеси кислорода с фтором при пропускании электрического разряда – не значит, что идет полноценная реакция; вспомните «реакцию» алюминия с водородом). Фториды кислорода получают как побочные продукты при взаимодействии фтора с водой или растворами щелочей, например:



OF_2 – бледно-жёлтый, почти бесцветный газ с раздражающим запахом, очень сильный окислитель. Почти сразу после получения он бурно окисляет воду:



O_2F_2 ниже -154°C – жёлто-оранжевое твердое вещество, а выше – красная жидкость. При -60°C начинается разложение O_2F_2 на простые вещества. Но даже при столь низких температурах это вещество крайне агрессивно проявляет окислительные свойства (в частности, при контакте со льдом происходит взрыв).

Ионные соединения кислорода

В виде аниона кислород образует ионные соединения только с катионами типичных металлов (щелочных, щелочноземельных). В остальных случаях связи металл – кислород имеют преимущественно ковалентный характер.

Мы упомянули выше, что литий при горении на воздухе образует оксид, а натрий – пероксид. Почему?

Напомним, что для устойчивости кристаллической решётки размеры ионов должны подходить друг другу. Например, для соединений типа АВ

они должны быть близки: если один ион сильно меньше другого, то он не экранирует отталкивание других одноимённых ионов (рис. 3.4). Это дестабилизирующие взаимодействия.

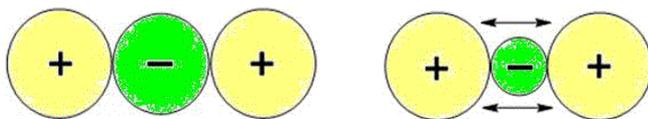
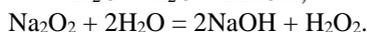


Рис. 3.4. Схема проявления дестабилизирующих взаимодействий в ионной кристаллической решётке (справа)

Катион Li^+ маленький, и анион O^{2-} сравнительно небольшой. Два катиона лития и оксид-анион хорошо упаковываются в кристаллической решётке. Однако ион Na^+ большой, и в оксиде проявляются дестабилизирующие взаимодействия. Для стабилизации решётки выгоднее более крупный анион – двухатомный O_2^{2-} . Ион K^+ ещё больше, и двум таким огромным катионам неуютно даже в решётке пероксида. Калий при взаимодействии с кислородом образует надпероксид KO_2 (один катион калия на один двухатомный анион O_2^-), а с озоном – озонид KO_3 . Обычно озониды получаются при реакции гидроксидов или надпероксидов с озоном.

Оксиды и пероксиды типичных металлов неокрашены, надпероксиды имеют цвет от жёлтого до оранжевого, озониды оранжевые или красные.

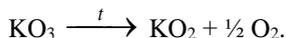
Как различить неокрашенный оксид и пероксид? Например, по реакции с водой. Оба вещества, растворяясь в воде, дают щелочную среду, но пероксид выделяет ещё и H_2O_2 , присутствие которого легко определить с помощью цветных окислительно-восстановительных реакций.



При взаимодействии надпероксидов и озонидов с водой наблюдается бурное выделение газа:



При повышении температуры озониды разлагаются:



Также кислород может образовывать катион диоксигенил O_2^+ , многие соли которого с комплексными фторидными анионами вполне устойчивы, хотя и проявляют сильные окислительные свойства. Так, оранжево-красные кристаллы $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$ получаются при прямом взаимодействии кислорода и PtF_6 и не разлагаются вплоть до 219°C .

Задания

1. В природе существуют три изотопа кислорода: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Почему атомная масса O меньше 16 (15,9994)?
2. Как вы думаете, почему содержание ^{17}O в природе наименьшее?
3. Почему кислород не может проявлять валентность VI?
4. Приведите пример соединения с одновалентным кислородом (кроме озона).
5. Что имеет более низкую температуру кипения – кислород или озон? Кислород или водород? Почему?
6. Напишите уравнения реакций с кислородом: цезия, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, As_2S_3 . Напишите уравнения реакций этих веществ с озоном.
7. Напишите уравнение реакции разложения $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в результате которой выделяется кислород.
8. Опишите строение молекулы H_2O_2 с точки зрения теории Гиллеспи и теории гибридизации.
9. Почему полярность связи O–H в перексиде водорода выше, чем в воде?
10. Допишите и уравняйте реакции:

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag} + \dots;$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} = \text{PbSO}_4 + \dots;$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_2 = \text{KNO}_3 + \dots$$
11. Напишите уравнение реакции, в которой кислород одновременно повышает и понижает степень окисления.
12. Какова степень окисления кислорода в пероксидах, надпероксидах, озонидах?
13. Изобразите схемы молекулярных орбиталей для O_2^{2-} , O_2^- , O_2^+ . Опишите свойства этих частиц: кратность связи, магнитные свойства, энергия диссоциации (в сравнении), длина связи (в сравнении).

Галогены

Свойства элементов

Фтор среди галогенов стоит особняком. Он – самый электроотрицательный элемент среди всех, образующих соединения (причем его электроотрицательность и потенциал ионизации **намного** выше, чем у других галогенов), и атом фтора способен **только** принимать электрон. Поэтому фтор – сильнейший окислитель и проявляет в соединениях **всегда** степень окисления -1 .

Резкое отличие фтора от остальных галогенов объясняется очень малым радиусом атома (рис. 4.1). Напомним, что наличие маленького атома в сочетании с почти полностью заполненным электронным уровнем ведет к довольно сильному межэлектронному отталкиванию, которое проявляется в пониженном сродстве к электрону (рис. 4.2).

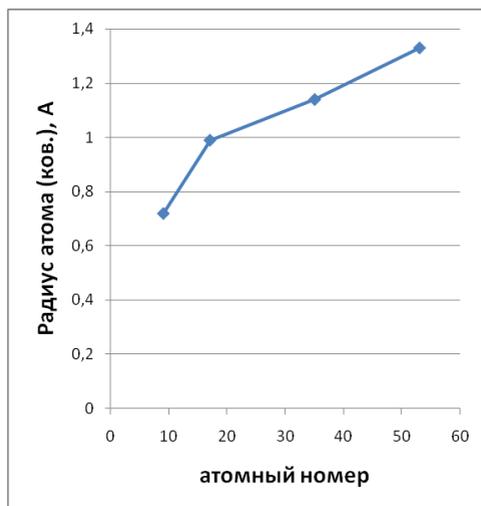


Рис. 4.1. Зависимость радиуса атома галогенов от заряда ядра

Хлор, бром и йод похожи друг на друга. Кроме степени окисления -1 , они могут проявлять и положительные степени окисления: максимальную $+7$ (номер группы), а также $+5$, $+3$, $+1$ (все нечётные). В некоторых соединениях проявляются также и чётные степени окисления.

Благодаря высоким значениям электроотрицательности и небольшой прочности молекулы (одинарная связь) все галогены являются активными окислителями. Однако хлор, бром и йод способны также проявлять восстановительные свойства.

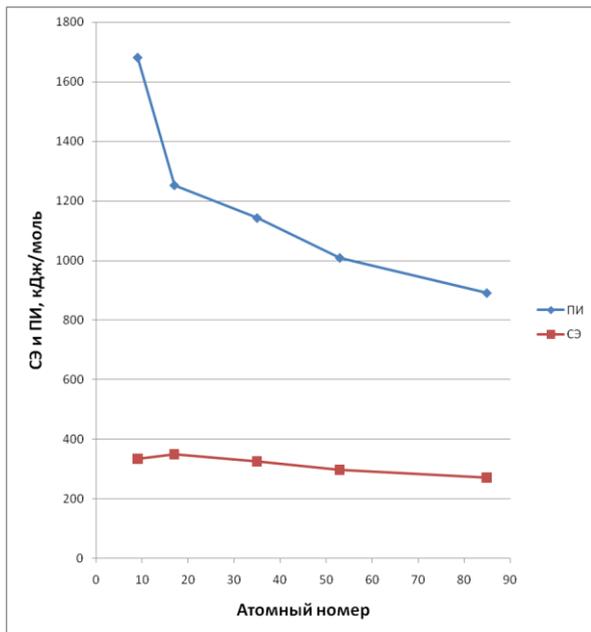


Рис. 4.2. Зависимость потенциала ионизации и сродства к электрону галогенов от заряда ядра

Следует обратить внимание, что правильное написание названия элемента и простого вещества – «йод», через букву «и». «Йод» – бытовое слово, означающее аптечный препарат.

Строение молекул и физические свойства

Все галогены имеют молекулярное строение (рис. 4.3), молекула двухатомна и неполярна. С увеличением размера молекулы растет межмолекулярное взаимодействие (дисперсионные силы), увеличиваются температуры кипения и плавления.

Фтор – ядовитый газ ($T_{пл} = -220^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = -188^{\circ}\text{C}$) с резким запахом. Вопрос о его окраске дискуссионный. Часто пишут, что фтор жёлтый, но проблема в том, что получали его в малых количествах, а рассмотреть его

трудно: стекло он разъедает, а достаточно прозрачный пластик долго не могли получить. На основании последних экспериментов можно утверждать, что в толстом слое фтор оранжевый, но в учебники это не вошло.

Хлор – жёлто-зелёный ядовитый газ ($T_{\text{пл}} = -101^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -34^{\circ}\text{C}$) с резким запахом (рис. 4.4). Если вынести ампулу с хлором на улицу в суровую зиму, можно увидеть жидкий хлор.

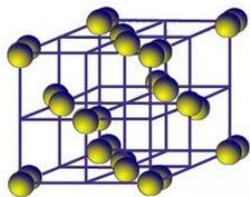


Рис. 4.3. Кристаллическая решётка галогенов



Рис. 4.4. Газообразный хлор

Бром – тёмно-красная ядовитая жидкость ($T_{\text{пл}} = -7,25^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 59,2^{\circ}\text{C}$), легко превращающаяся в красно-оранжевые пары с резким запахом (рис. 4.5). Чтобы посмотреть на твердый бром, достаточно умеренной зимы или обычного морозильника.

Иод – серые кристаллы ($T_{\text{пл}} = 113^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 186^{\circ}\text{C}$), легко превращающиеся в фиолетовые пары с резким запахом (рис. 4.6). То, что иод – якобы коричневая жидкость, – заблуждение, впитанное из детского опыта лечения ссадин. Коричневая жидкость – это раствор иода в спирте.



Рис. 4.5. Жидкий бром (над жидкостью – пары)



Рис. 4.6. Кристаллы и пары иода

Другой миф, связанный с иодом – то, что он якобы не имеет жидкого состояния. Но не случайно в справочниках приведены температуры плавления и кипения, а не температура сублимации. Да, иод слишком легко переходит в газообразное состояние, и когда его мало, жидкое состояние

просто не успевает сформироваться. Однако стоит взять большую массу иода и погреть его в закрытом сосуде (хотя бы прикрытом ваткой), становится ясно, что он плавится (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Нагревание иода в закрытой пробирке (жидкий иод, слева) и результат после охлаждения – иод, застывший потеками (справа)

Стоит отметить, что иод не менее ядовит, чем остальные галогены. При вдыхании паров иода появляется головная боль, кашель, насморк, может быть отек легких. Пользоваться иодом для дезинфекции сейчас, когда имеется богатый ассортимент безопасных антисептиков, не рекомендуется.

Растворы галогенов

Благодаря своей неполярности галогены хорошо растворимы в неполярных и малополярных растворителях, таких как CCl_4 , гексан C_6H_{14} , сероуглерод CS_2 и т. п. Растворимы ли галогены в воде? Да, но плохо (малорастворимы): концентрации насыщенных растворов при $25^\circ C$ для Cl_2 около 0,07 М, Br_2 0,22 М, I_2 0,02 М (рис. 4.8).



Рис. 4.8. Водные растворы галогенов: хлорная, бромная и иодная вода (слева направо)

Если к раствору какого-либо галогена в воде прилить немного неполярного растворителя и хорошо взболтать, то галоген большей частью переходит из воды

в неполярный растворитель (происходит экстракция галогена неполярным растворителем, рис. 4.9).

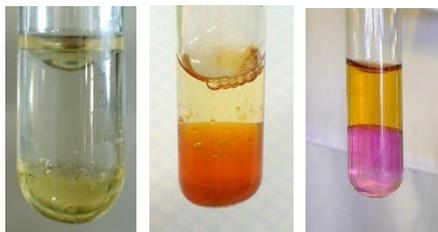


Рис. 4.9. Экстракция хлора, брома и иода (слева направо) из водного раствора в CCl_4 (слой растворителя внизу)

Цвет раствора иода сильно зависит от природы растворителя. В отсутствие взаимодействия с растворителем (алканы, CCl_4 и т.п.) раствор иода имеет розово-фиолетовые оттенки, похожие на окраску его паров. В полярных растворителях (вода, спирт, ацетон) молекулы иода поляризуются, и получаются растворы жёлтых, оранжевых и бурых оттенков. В ароматических растворителях (бензол, толуол, ксилол) происходит взаимодействие иода с электронной плотностью бензольного кольца, и раствор окрашивается в красный цвет (рис. 4.10).

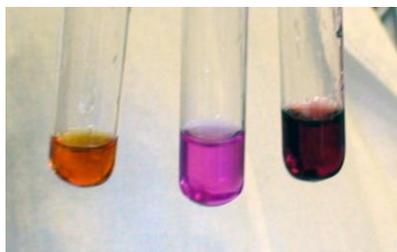


Рис. 4.10. Растворы иода в спирте, гексане, бензоле (слева направо)

Растворимость иода в воде при нагревании увеличивается, как и для многих твердых веществ, а растворимость хлора уменьшается, что характерно для газов (рис. 4.11).

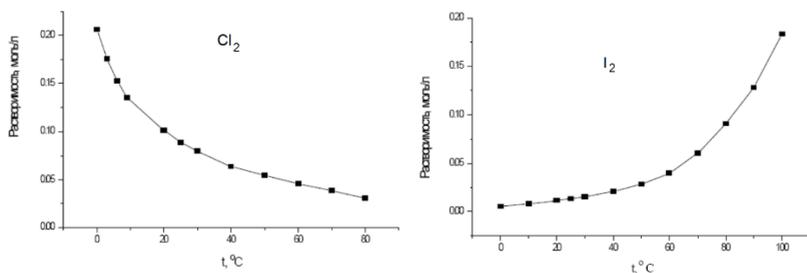


Рис. 4.11. Температурные зависимости растворимости хлора (слева) и иода (справа) в воде

Бром как жидкость растворим в жидкой воде лучше других галогенов. Температурная зависимость его растворимости в воде сложная: вблизи 0°C растворимость резко увеличивается с ростом температуры, затем начинает плавно уменьшаться, потом снова плавно увеличивается. Существует и раствор воды в бrome, концентрация насыщенного раствора при 22°C 0,05 %.

При пропускании хлора в охлаждённую до 1 – 9°C воду из раствора выделяется зеленовато-жёлтая бледная кристаллическая масса $\text{Cl}_2 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (или $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$) – клатратное соединение хлора (рис. 4.12). При соприкосновении жидкого брома с водой при температуре до 6°C или при охлаждении насыщенного водного раствора брома могут выпасть гранатово-красные кристаллы клатратного соединения брома $\text{Br}_2 \cdot 7,66\text{H}_2\text{O}$ ($6\text{Br}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$).



Рис. 4.12. Клатратное соединение хлора

Растворение галогенов в воде сопровождается обратимой химической реакцией, в частности, в холодной воде:

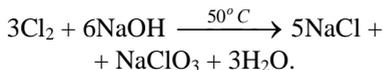
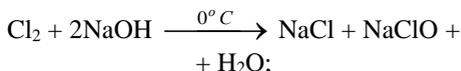


Константы этого равновесия равны: для Cl_2 $3,9 \cdot 10^{-4}$; Br_2 $7,2 \cdot 10^{-9}$; I_2 $2 \cdot 10^{-13}$. Т. е. иод почти не реагирует. О механизме реакции говорилось в части II, когда обсуждались свойства воды.

Так как HNaO при нагревании неустойчивы, в нагретой воде образуются HNaO_3 :



В щелочах реакция протекает необратимо, т. к. кислоты связываются гидроксид-ионами:



Галогены хорошо растворяются в растворах солей галогеноводородных кислот, реагируя с ними с образованием комплексных ионов $[\text{Hal}_3]^-$. Глубже всего протекает взаимодействие иодида с иодом. Из-за образования винно-красного комплекса $[\text{I}_3]^-$ часто не происходит выпадения осадка иода при попытке вытеснить его хлором или бромом из иодида (рис. 4.13):

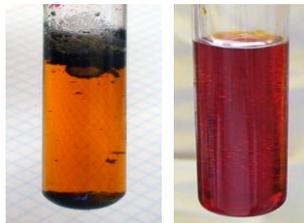


Рис. 4.13. Реакция бромной воды с раствором KI: слева – редкий случай (достигнута эквивалентность, выделился иод), справа – обычный результат (образование комплекса)

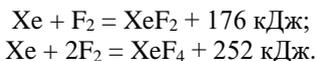
Хлорид с хлором взаимодействует в наименьшей степени, константа устойчивости комплекса всего 0,2.



Рис. 4.14. Слева направо: $K[I_2Cl]$, $K[I_2Br]$, $K[I_3]$

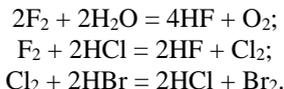
Окислительные свойства галогенов. Галогениды алюминия и фосфора

Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ ($E^\circ = 2,77$ В). Он отбирает электроны даже у ксенона – инертного газа:

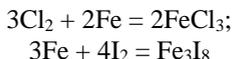


Фтор окисляет азот и углерод, в отличие от других галогенов.

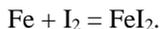
С водой фтор реагирует как окислитель, в отличие от других галогенов, диспропорционирующих в ней. Это реакция того же типа, что «вытеснение менее сильного окислителя более сильным окислителем из отрицательной степени окисления»:



Сверху вниз по подгруппе окислительные свойства галогенов уменьшаются (для хлора $E^\circ = 1,36$ В, для брома 1,09 В, для иода 0,54 В). Так, хлором медь окисляется до Cu (II), а иодом лишь до Cu (I), иллюстрацией могут также служить реакции галогенов с железом:



или, в упрощенном виде:



Стоит обратить внимание, что бром вступает в некоторые реакции легче, чем хлор, несмотря на его меньший окислительно-восстановительный потенциал. Это гетерогенные реакции, например, взаимодействие с алюминием или фосфором. Бром реагирует с алюминием в обычных условиях (вначале реакция протекает

медленно, затем разгоняется по мере разрушения оксидной пленки на алюминии, рис. 4.15), для реакции же с хлором алюминий надо нагреть. Такая аномалия связана с тем, что концентрация молекул в жидкости на поверхности алюминия выше, чем в газе.

Фторид алюминия имеет ионную кристаллическую решетку с высокой температурой плавления и низкой химической активностью. Остальные галогениды алюминия летучи, реакционно-способны, хорошо растворимы как в неполярных растворителях (в молекулярном виде), так и в воде (с бурной гидратацией и диссоциацией на ионы). Их кристаллическая решётка состоит из димеров или более сложных каркасных структур с мостиковыми атомами галогена, все связи ковалентные (рис. 4.16).

С фосфором хлор реагирует при поджигании, давая, в зависимости от соотношения реагентов, бесцветную дымящую жидкость PCl_3 или твёрдое белое вещество PCl_5 . Пентахлорид фосфора имеет ионное строение: $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$. Бром же бурно реагирует с фосфором при соприкосновении. В недостатке брома может получиться бесцветная жидкость PBr_3 . Если капнуть бром на небольшой кусочек фосфора, то основными продуктами будут золотисто-жёлтые кристаллы PBr_5 ($[PBr_4]^+[Br]^-$) и красные кристаллы PBr_7 ($[PBr_4]^+[Br_3]^-$). Обратите внимание на состав анионов. Атом брома слишком большой для того, чтобы образовать с фосфором устойчивый анион $[PBr_6]^-$. Но в избытке брома он довольно легко образует комплексный анион $[Br_3]^-$. Кстати, в избытке хлора фосфор может образовать PCl_7 аналогичного строения ($[PCl_4]^+[Cl_3]^-$); устойчивость этого комплекса намного меньше, но именно его присутствием бывает обусловлена желтовато-зеленоватая окраска теоретически бесцветного PCl_5 (рис. 4.17).



Рис. 4.15. Взаимодействие алюминия с бромом

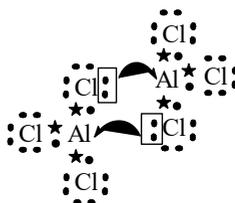


Рис. 4.16. Димер $AlCl_3$ (Al_2Cl_6)



Рис. 4.17. PCl_5 (слева) и PCl_5 со следами PCl_7 (справа)

Восстановительные свойства галогенов. Интергалогениды

Восстановительные свойства галогенов проявляются главным образом в диспропорционировании хлора, брома и иода в воде. Но нельзя не упомянуть о реакциях между галогенами:

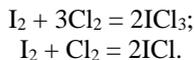
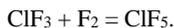


Рис. 4.18. ICl (красная жидкость) и ICl₃ (твердое желтое вещество)

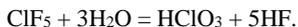
В этих реакциях менее электроотрицательный галоген проявляет восстановительные свойства.

Состав продуктов может быть разным в зависимости от условий. Высшая достижимая степень окисления центрального атома зависит от сравнительных размеров: так, вокруг иода умещается 7 атомов фтора в IF₇ (при этом возможны все промежуточные продукты IF, IF₃, IF₅), но лишь 3 атома хлора и 1 атом брома; бром и хлор с фтором образуют производные вплоть до ЭF₅, а между собой – лишь BrCl (неустойчивое соединение, разлагающееся уже при 5°C).

Кроме прямого синтеза из простых веществ, интергалогениды можно получить действием галогена на интергалогенид с меньшей степенью окисления:



В воде интергалогениды подвергаются гидролизу, образуя кислоты с атомами галогена в соответствующих степенях окисления:



Некоторые интергалогениды склонны образовывать комплексные соединения с галогенидами типичных металлов:

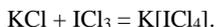


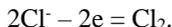
Рис. 4.19. Кристаллы K[ICl₄]

Получение хлора

1. Электролиз водных растворов хлоридов активных металлов.
2. Взаимодействие концентрированной соляной кислоты с твёрдыми окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 , MnO_2 , PbO_2 и др.):



Образование хлора в этих реакциях сводится к одному процессу:



Галогеноводороды

Все галогеноводороды при обычных условиях – бесцветные газы. При н. у. (вспомните, чем нормальные условия отличаются от обычных!) фтороводород – жидкость благодаря водородной связи ($T_{\text{кип}} = 19,5^\circ\text{C}$).

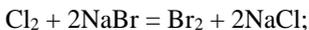
Молекулы галогеноводородов полярны, поэтому они прекрасно растворимы в воде. 1 л воды при н. у. способен растворить в себе более 500 л хлороводорода. Водные растворы галогеноводородов являются кислотами: HF – слабая, остальные – сильные. Вспомните, почему HF так резко отличается по кислотным свойствам.

Иногда допускают ошибку, утверждая, что плавиковая кислота – самая сильная, т. к. растворяет даже стекло. Но реакция со стеклом не имеет никакого отношения к силе кислоты, она идет благодаря образованию прочного комплексного иона:

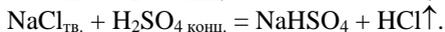
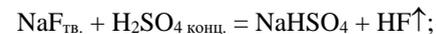


Поскольку атомы галогена находятся в галогеноводородах в минимальной степени окисления, они имеют **восстановительные свойства**, возрастающие сверху вниз по группе. В чем проявляется разница восстановительных свойств?

1) Каждый вышестоящий галоген вытесняет из галогенида нижестоящий:



2) Для получения галогеноводородов из хлорида и фторида можно использовать концентрированную серную кислоту (а из бромидов и иодидов – нельзя, т. к. она будет окислять HI и HBr до иода и брома, соответственно).



Образуется кислая соль, т. к. серная кислота – концентрированная и явно находится в избытке на границе фаз. Хлороводород улетучивается, а затем его собирают и растворяют в воде для получения соляной кислоты.

Обратите внимание, что трубка не опущена в воду (рис. 4.20). Если неосторожно опустить ее, то весь хлороводород, находящийся в приборе, растворится в воде, внутри прибора образуется разрежение, и вода засосется внутрь.

Бромид и иодид окисляются серной кислотой:

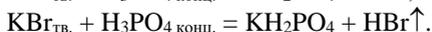
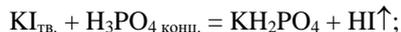


или

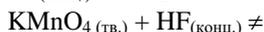


В реакции с иодидом происходит более глубокое восстановление серной кислоты, чем с бромидом (иодид – более сильный восстановитель!).

Для получения иодоводорода и бромоводорода используют нелетучие кислоты, не обладающие окислительными свойствами:



3) Получение фтора взаимодействием окислителей с плавиковой кислотой невозможно, в отличие от хлора, брома и иода:



Восстановительные свойства фторид-иона настолько слабы, что фтор можно получить из фторида только электролизом расплава⁴.

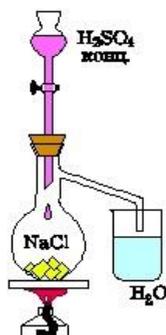
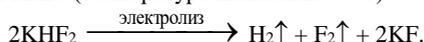


Рис. 4.20. Схема прибора для получения хлороводорода

⁴ Именно это проделал А. Муассан в 1886 г. Он провел электролиз расплава гидрофторида калия KHF_2 (температура плавления 70°C):



До сих пор это единственный способ промышленного получения фтора.

Для различения галогенид-ионов в растворе используют соли серебра и свинца. При добавлении растворов солей серебра выпадают осадки: белый AgCl , желтоватый AgBr , светло-жёлтый AgI (рис. 4.21). На глаз отличить бромид серебра от иодида сложно, их лучше различать при помощи солей свинца: осадок бромида свинца белый, а иодида – ярко-жёлтый (рис. 4.22). Хлорид свинца – белое малорастворимое вещество, он может выпасть в осадок или не выпасть, в зависимости от концентраций сливаемых растворов.

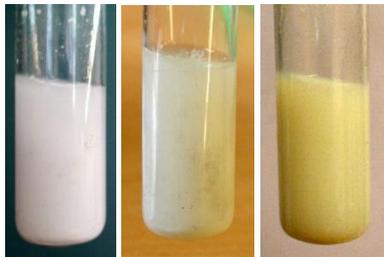


Рис. 4.21. Осадки AgCl , AgBr , AgI



Рис. 4.22. Осадки PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2

Кислородсодержащие кислоты галогенов

Большинство элементов образует одну-две кислородсодержащих кислоты: название кислоты с элементом в высшей степени окисления заканчивается на *-ная*, ее соли *-аты*; кислота с элементом в более низкой степени окисления *-истая*, соли *-иты*. Например, азотная кислота HNO_3 и нитраты, азотистая кислота HNO_2 и нитриты. В связи с большим числом положительных степеней окисления у галогенов для образования названий требуется больше приставок и суффиксов (табл. 4.1).

От хлора к йоду растёт радиус атома, соответственно, уменьшается электроотрицательность, поэтому уменьшается полярность связи $\text{O}-\text{H}$ и падает сила кислоты. По причине уменьшения электроотрицательности центрального атома уменьшаются окислительные свойства этих соединений (табл. 4.2).

Сила кислородсодержащих кислот $\text{ЭO}_n(\text{OH})_m$ возрастает с увеличением n (т. е. числа атомов кислорода, не связанных с водородом), т. к. каждый электроотрицательный атом увеличивает полярность связи $\text{O}-\text{H}$ (табл. 4.3). Кислоту можно считать сильной при $n = 2$ и более. Таким образом, галогеноватые и галогенные кислоты – сильные.

Таблица 4.1. Названия кислородсодержащих кислот галогенов и их солей

	Cl	Br	I
+1	HClO хлорноватистая соли – гипохлориты	HBrO бромноватистая соли – гипобромиты	HIO иодноватистая соли – гипоиодиты
+3	HClO_2 хлористая соли – хлориты	(HBrO_2) бромистая соли – бромиты	(HIO_2) иодистая соли – иодиты
+5	HClO_3 хлорноватая соли – хлораты	HBrO_3 бромноватая соли – броматы	HIO_3 иодноватая соли – иодаты
+7	HClO_4 хлорная соли – перхлораты	HBrO_4 бромная соли – перброматы	H_5IO_6 иодная соли – периодаты

Таблица 4.2. Изменение свойств в ряду галогеноватистых кислот

	HClO	HBrO	HIO
K^a	$2,95 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
E°, V в реакции $\text{ЭO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Э}^- + 2\text{OH}^-$	0,88	0,76	0,49
E°, V в реакции $\text{HЭO} + \text{H}^+ + 2e = \text{Э}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49	1,34	0,99

Таблица 4.3. Изменение свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора в зависимости от степени окисления

	$\text{HO} - \text{Cl}$	$\text{HO} - \text{Cl} = \text{O}$	$\text{HO} - \text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$	$\text{HO} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} = \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
K^a	$2,95 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	10	10^{10}
E°, V для реакции в кислой среде до Э^-	1,49	1,57	1,45	1,38

Исключение из общей тенденции – иодная кислота (рис. 4.23). Благодаря большому радиусу атома иода координационное число иода в ее молекуле не 4, а 6: H_5IO_6 . Атом иода окружен пятью OH -группами и всего

одним атомом кислорода, кислота слабая: $K_1 = 3,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Зависимость окислительной способности кислородсодержащих соединений галогенов от степени окисления не монотонна. Здесь накладываются друг на друга два фактора. С одной стороны, атом с более высокой степенью окисления сильнее стремится отобрать электроны у восстановителя. С другой стороны, чтобы окислитель забрал электроны у восстановителя, восстановитель должен подойти к нему вплотную. Это довольно трудно сделать, когда вокруг атома окислителя 4 атома кислорода, зато в хлорноватистой кислоте HClO подойти к атому хлора ничего не мешает, да и в хлористой кислоте HClO_2 это не очень сложно. В результате противоборства этих факторов самым сильным окислителем оказывается хлористая кислота HClO_2 , за ней HClO , а потом уже HClO_3 и на последнем месте HClO_4 .

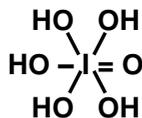
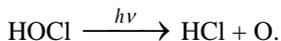


Рис. 4.23. Структура хлорноватистой кислоты

Кислоты **HOHal** существуют только в растворах, неустойчивы, проявляют сильные окислительные свойства. Получить их можно в небольших концентрациях растворением галогена в воде (в насыщенном при 20°C растворе хлора концентрация HOCl составляет $0,03 \text{ M}$), а их соли – растворением галогена в щёлочи (в промышленности – электролизом охлаждаемого раствора NaCl без мембраны). Гипохлориты применяются как отбеливающие и дезинфицирующие средства (NaOCl – «средство тети Аси», смешанная соль $\text{CaCl}(\text{OCl})$ – хлорная известь). Их действие основано на том, что при гидролизе (а также при реакции с более сильной угольной кислотой, образующейся из поглощаемого на воздухе CO_2) выделяется HOCl , которая на свету разлагается с выделением атомарного кислорода:

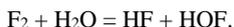


Действующий агент «хлорки» – не хлор, а именно кислород.

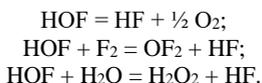
При нагревании или увеличении концентрации HOCl диспропорционирует:



Светло-жёлтая жидкость, «фторноватистая кислота» HOF на самом деле не является ни кислотой, ни вообще каким-нибудь аналогом других HOHal . Степень окисления фтора в ней -1 , а не $+1$ (а кислорода – $0!$). Это нестойкое вещество получают взаимодействием фтора со льдом при -40°C :



При более высокой температуре HOF разлагается и взаимодействует с другими компонентами системы:



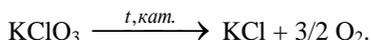
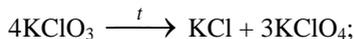
HHalO₂ крайне неустойчивы, являются очень сильными окислителями. Из них наименее нестабильна хлористая кислота, существующая в разбавленных растворах. Ее соли – хлориты – можно получить взаимодействием оксида хлора (IV) со щёлочью:



При попытке сконцентрировать хлористую кислоту она разлагается довольно сложным образом:



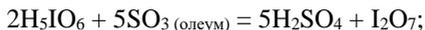
HHalO₃ можно получить, растворяя галогены в теплой воде, а их соли – растворением галогенов в щёлочи (в промышленности – электролизом раствора NaCl без мембраны). В то время как HClO₃ и HBrO₃ существуют только в водных растворах, иодноватая кислота HIO₃ – бесцветные кристаллы. При нагревании она отщепляет воду с образованием кислотного оксида I₂O₅. Бертолетова соль KClO₃ – твёрдый окислитель, широко использующийся в быту (компонент спичек) и технике (компонент пиротехнических составов). При нагревании может разлагаться по двум путям, второй – в присутствии катализатора:



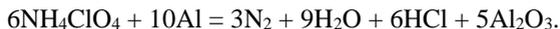
HHalO₄ получают окислением галогенатов на аноде в процессе электролиза, а их соли – окислением галогенатов в щелочной среде:



HClO₄ – бесцветная дымящая жидкость, H₅IO₆ – бесцветные кристаллы. В присутствии водоотнимающих средств (например, P₂O₅, H₂SO₄ конц.) они образуют ангидриды Cl₂O₇ и I₂O₇, например:



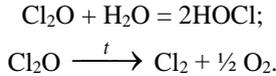
Перхлорат аммония NH₄ClO₄ – важный компонент твердых ракетных топлив, дающий при реакции с алюминием не только большой тепловой эффект, но и сильную реактивную струю (обратите внимание на количество выделяющихся газов):



HBrO₄ существует только в водных растворах.

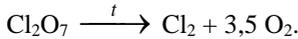
Оксиды галогенов

Среди оксидов галогенов можно выделить группу ангидридов. Ангидрид хлорноватистой кислоты Cl_2O – жёлто-коричневый газ с запахом. Легко реагирует с водой, при нагревании разлагается с выделением тепла:



Его аналог Br_2O (тёмно-коричневые кристаллы) разлагается уже при -18°C .

Ангидрид хлорной кислоты Cl_2O_7 – бесцветная летучая маслянистая жидкость, способная взрываться при нагреве или ударе (рис. 4.24):



Растворяется в холодной воде, реагируя с ней:



I_2O_7 – оранжевые кристаллы.

Оксид иода (V) I_2O_5 , ангидрид иодноватой кислоты (рис. 4.25) – белое твёрдое вещество. Это единственный термодинамически устойчивый оксид галогена.

Другие оксиды галогенов не соответствуют кислотам. ClO_2 – зеленовато-жёлтый газ с запахом, представляет собой радикал (рис. 4.26).

Он не является ангидридом какой-либо кислоты, однако при растворении в воде или растворе щёлочи диспропорционирует с образованием двух кислот (или солей):



Подобно другим оксидам галогенов, при нагревании он разлагается. Может быть окислен озоном до ClO_3 (точнее, Cl_2O_6) – тёмно-красной дымящейся жидкости, также диспропорционирующей в водных растворах:

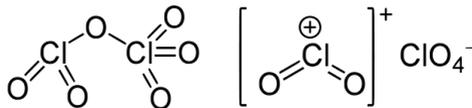
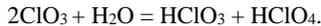


Рис. 4.27. Структура Cl_2O_6

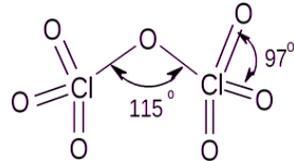


Рис. 4.24. Структура Cl_2O_7

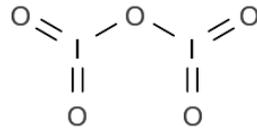


Рис. 4.25. Структура I_2O_5

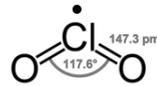


Рис. 4.26. Структура ClO_2

В виде жидкости это вещество имеет молекулярное строение, а в твёрдом состоянии – ионное (рис. 4.27).

Аналоги VgO_2 и VgO_3 разлагаются на простые вещества уже при -40°C и -70°C , соответственно.

Известны и некоторые другие оксиды, например, I_2O_4 – жёлтое кристаллическое вещество, построенное из ионов IO^+ и IO_3^- .

Задания

1. Почему хлор, бром и йод, в отличие от фтора, могут проявлять валентность III, V, VII? Нарисуйте электронные конфигурации внешнего уровня, соответствующие проявлению этих валентностей.

2. Почему радиусы атомов хлора и брома различаются существенно меньше, чем хлора и фтора?

3. Как и почему восстановительные свойства изменяются от хлора к иоду?

4. Почему при н. у. фтор и хлор – газы, бром – жидкость, а йод – твёрдое вещество?

5. В каком растворителе бром растворим лучше – в воде или гексане? Почему?

6. Растворимость иода в воде при нагревании увеличивается, а растворимость хлора уменьшается. Почему?

7. Почему раствор иода в гексане фиолетовый, а в спирте бурый?

8. Йод не может восстановить: 1) F_2 ; 2) Cl_2 ; 3) Br_2 ; 4) H_2 .

9. Бром не взаимодействует с: 1) фтором; 2) кислородом; 3) углеродом; 4) железом.

10. Почему при взаимодействии простых веществ не образуются CuI_2 , FeI_3 ? Можно ли получить эти соединения косвенным путем? Обоснуйте.

11. В чем проявляется разница взаимодействия алюминия с хлором и бромом? Как ее объяснить?

12. Почему в составе PCl_5 присутствует анион $[\text{PCl}_6]^-$, а в составе PBr_5 – Br^- ?

13. Напишите уравнение реакции получения хлора электролизом раствора хлорида натрия.

14. Напишите уравнения реакций концентрированной соляной кислоты с KClO_3 и PbO_2 .

15. Как зависит температура кипения галогеноводородов от длины связи $\text{H}-\text{Hal}$?

16. Почему HF резко отличается от остальных HHal по кислотным свойствам? Какая из кислот HHal самая сильная и почему?

17. Почему восстановительные свойства галогеноводородов возрастают сверху вниз по группе?

18. Как на практике различить между собой газообразные продукты взаимодействия концентрированной серной кислоты с хлоридом, бромидом и иодидом?

19. Соли кислоты HClO_3 называются: 1) хлораты; 2) хлориты; 3) перхлораты; 4) гипохлориты.

20. Как и почему меняется сила кислородсодержащих кислот галогенов и их окислительные свойства а) от хлора к иоду, б) с увеличением числа атомов кислорода в молекуле?

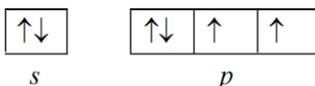
21. Почему иодная кислота имеет другой состав, чем ее аналоги – хлорная и бромная?

22. Напишите реакцию I_2O_5 с водой.

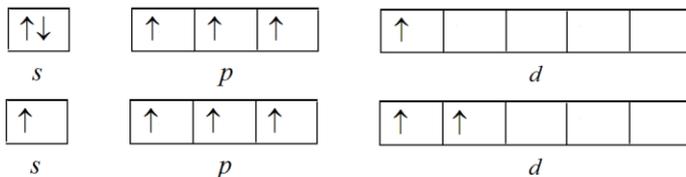
Главная подгруппа VI группы

Свойства элементов

О кислороде, как наиболее важном для нас элементе данной группы, мы говорили в отдельном разделе. У остальных ее элементов, как и у кислорода, на внешнем уровне 6 электронов:



Поэтому они склонны приобретать 2 электрона, завершая октет и превращаясь в анионы Э^{2-} , или образовывать 2 ковалентные связи за счёт неспаренных электронов. Но, в отличие от кислорода, на их внешнем уровне присутствует свободный *d*-подуровень, поэтому их атомы способны переходить в возбужденные состояния, позволяющие образовать по обменному механизму 4 или 6 связей:



Поскольку образование химических связей – энергетически выгодный процесс, то выигрыш в энергии перекрывает затраты на возбуждение электронов. Валентности IV и VI (а также степени окисления +4 и +6) обычно более характерны для этих элементов, чем II (степени окисления +2, –2).

Радиусы атомов элементов главной подгруппы VI группы больше, чем их соседей справа (рис. 5.1). Соответственно, они менее электроотрицательны, имеют меньшие значения потенциала ионизации и сродства к электрону, не так активно проявляют окислительные свойства (рис. 5.2). Точно так же, как и в соседней подгруппе, первый член подгруппы выбивается из общих тенденций (у кислорода слишком маленький радиус).

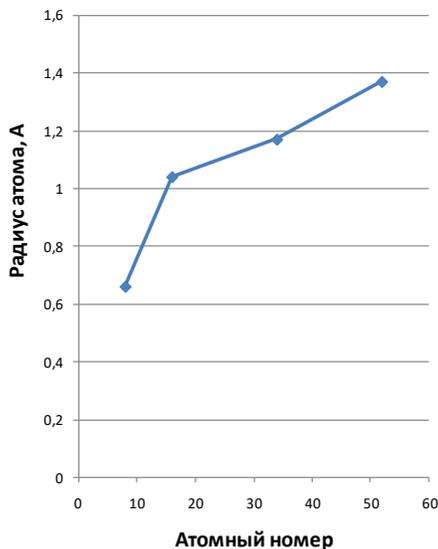


Рис. 5.1. Зависимость радиуса атома элементов главной подгруппы VI группы от заряда ядра

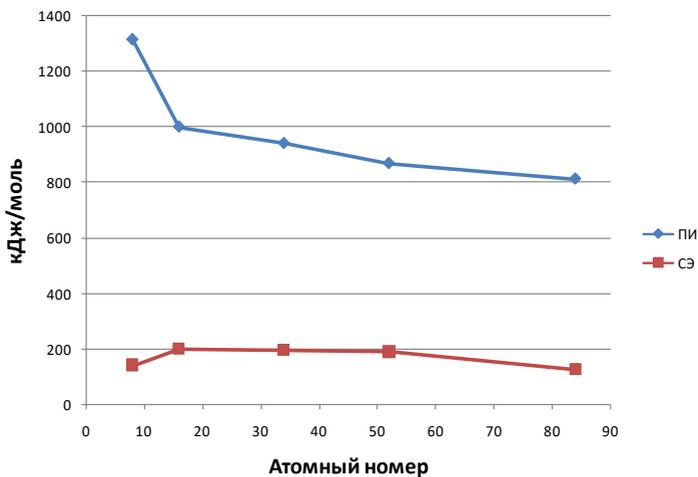


Рис. 5.2. Зависимость потенциала ионизации и сродства к электрону элементов главной подгруппы VI группы от заряда ядра

Строение и физические свойства простых веществ

Сера, в отличие от кислорода, не образует устойчивых молекул S_2 . Почему? Атомы серы крупнее, и π -перекрывание электронных облаков неэффективно. Если у кислорода энергия двойной связи $O=O$ (494 кДж/моль) больше, чем двух одинарных связей $O-O-O$ (420 кДж/моль), то у серы всё наоборот – две одинарных связи $S-S-S$ (520 кДж/моль) выгоднее, чем двойная связь $S=S$ (420 кДж/моль). Молекулы ромбической серы (наиболее распространенной модификации) и моноклинной серы состоят из 8 атомов: S_8 (рис. 5.3). (Тем не менее серу в уравнениях реакций записывают просто как S).

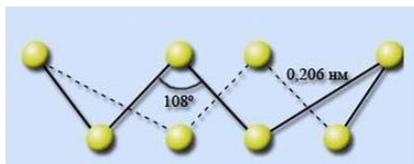


Рис. 5.3. Строение молекулы серы

Молекулы неполярны, поэтому в воде сера нерастворима, зато неплохо растворима в некоторых неполярных растворителях – сероуглероде, ксилоле (рис. 5.4).

Ромбическая (рис. 5.5) и моноклинная (рис. 5.6) сера отличаются только способом упаковки молекул в кристаллы. Температура плавления ромбической серы 113°C , а моноклинной – 119°C . Поэтому моноклинную серу можно получить осторожным охлаждением расплава или горячего раствора в ксилоле (или ином растворителе с температурой кипения выше 119°C). Но ниже $95,5^\circ\text{C}$ моноклинная сера постепенно превращается в ромбическую.



Рис. 5.4. Раствор серы в ксилоле

Можно ли получить моноклинную серу, осторожно нагревая ромбическую серу? Только теоретически, если мы будем нагревать бесконечно медленно. На практике переход одной кристаллической решётки в другую затруднен, и при нагревании сера плавится быстрее, чем происходит изменение кристаллической решётки.

В расплаве циклические молекулы серы рвутся, на концах получившейся цепочки возникают неспаренные электроны, и усиливается поглощение света. Вблизи температуры кипения расплав серы представляет собой легкоподвижную жёлтую жидкость, но по мере нагревания расплава он темнеет (рис. 5.7).

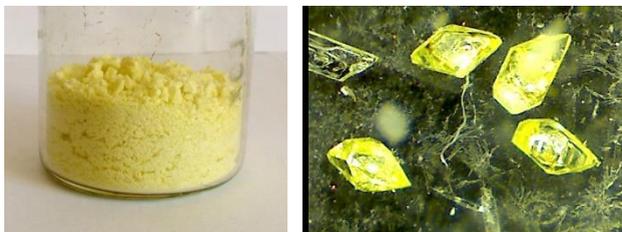


Рис. 5.5. Ромбическая сера и ее кристаллы под микроскопом

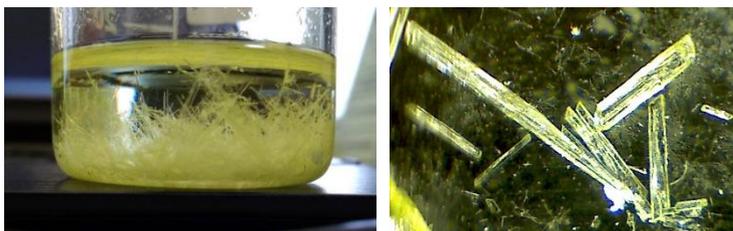


Рис. 5.6. Моноклинная сера и ее кристаллы под микроскопом

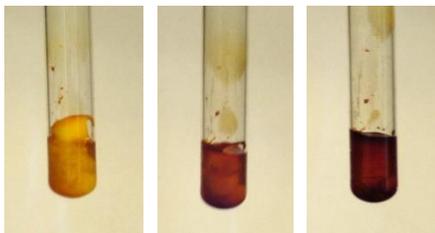


Рис. 5.7. Изменение окраски расплава серы при нагревании

И не только. Одновременно увеличивается вязкость расплава, потому что неспаренные электроны соседних цепочек образуют связи друг с другом, формируется своеобразный полимер. При 190°C вязкость расплава максимальна (сера даже не выливается из пробирки), а затем снова уменьшается из-за того, что длинные цепи разрываются на мелкие фрагменты. При 444°C сера кипит, при дальнейшем нагревании паров молекулы продолжают разрушаться.

Если полимерный расплав серы вылить в холодную воду, то это состояние «замораживается» на некоторое время. Образуется так называемая пластическая сера – эластичное коричневое вещество, похожее на жевательную резинку (рис. 5.8). Через некоторое время пластическая сера переходит в ромбическую (рис. 5.9).

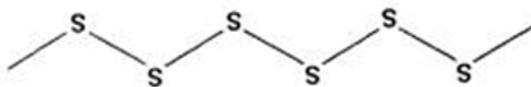


Рис. 5.8. Строение пластической серы



Рис. 5.9. Пластическая сера и ее начинающийся переход в ромбическую

Селен образует разные аллотропные модификации. Красный селен имеет такую же структуру, как ромбическая сера, и формулу Se_8 , серый селен состоит из полимерных цепей, подобных пластической сере, как и **теллур**. Теллур имеет металлический блеск, но по комплексу свойств относится к неметаллам.



Рис. 5.10. Теллур

Окислительные свойства простых веществ

Сера как окислитель значительно менее активна, чем кислород. Большинство ее реакций протекает при нагревании. Если взаимодействие водорода с кислородом происходит при незначительной активации, с большим выделением теплоты, а порой со взрывом, то взаимодействие водорода с серой – при нагревании до 200°C и обратимо. Реакция с селеном происходит при еще более высокой температуре (400°C) и с небольшим выходом.

Реакцию серы с наиболее активными металлами (например, натрием) можно провести и без нагревания, при растирании серы с металлом. Она приводит не только к сульфидам M_2S , но и к продуктам с более крупными анионами – полисульфидам M_2S_x , где x может достигать 5. (Сравните со взаимодействием этих металлов с кислородом!) Полисульфиды встречаются и в природе: например, пирит FeS_2 содержит анион $(S_2)^{2-}$ – аналог пероксида.

Для селена и теллура окислительные свойства менее характерны.

Восстановительные свойства простых веществ

Сера горит во фторе до высшей степени окисления (SF_6), возможно промежуточное образование SF_4 . Так же ведут себя селен и теллур.

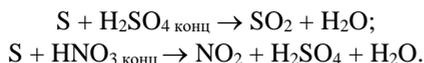
Однако 6 более крупных атомов хлора или брома не могут разместиться вокруг серы. При взаимодействии с хлором сера образует, в зависимости от соотношения реагентов, жидкие хлориды (рис. 5.11) SCl_2 (оранжево-жёлтый) и S_2Cl_2 (красный), с бромом – красный жидкий бромид S_2Br_2 . Тетрахлорид серы SCl_4 существует лишь при низких температурах, а выше -15°C разлагается. В отличие от него, SeCl_4 устойчив, он образуется из простых веществ при комнатной температуре.



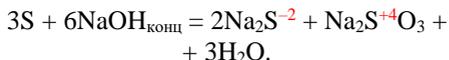
Рис. 5.11. SCl_2 (слева) и S_2Cl_2 (справа)

В кислороде сера горит до SO_2 с небольшой примесью SO_3 (именно SO_3 отвечает за белый дымок при горении серы, SO_2 – бесцветный прозрачный газ, однако количественно окислить SO_2 до SO_3 можно только с помощью катализатора).

Нагретая сера взаимодействует с концентрированными кислотами-окислителями (рис. 5.12):



В горячем концентрированном растворе щёлочи сера диспропорционирует:

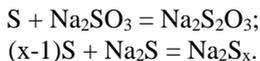


Это реакция того же типа, что и взаимодействие галогенов со щелочами. Образуется соединение элемента в минимальной степени окисления и соединение элемента в положительной, но не максимальной степени окисления.

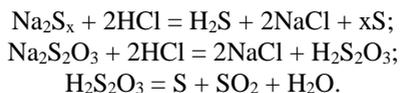


Рис. 5.12. Взаимодействие серы с концентрированной серной кислотой при нагревании

При протекании этой реакции избыток серы может присоединяться как к сульфит-анионам, давая тиосульфат, так и к сульфид-анионам, образуя полисульфиды (последние окрашивают бесцветный раствор в жёлтые и оранжевые тона).



Если такой раствор подкислить, то он потеряет окраску и помутнеет, т. к. тиосерная кислота и особенно сульфаны H_2S_x неустойчивы, и вся лишняя сера выделится:



При разложении тиосерной кислоты вначале образуется коллоидный раствор серы, его частицы постепенно укрупняются, образуя осадок (рис. 5.13).

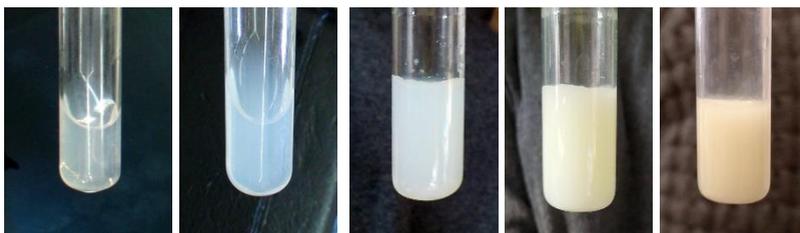


Рис. 5.13. Последовательное укрупнение частиц серы при разложении тиосерной кислоты

Селен и теллур – более сильные восстановители, чем сера. Теллур постепенно окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, образуя оксид TeO_2 .

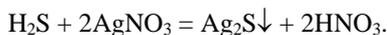
Водородные соединения

Все H_2E (кроме воды, рассмотренной ранее) – ядовитые газы с неприятным запахом. Валентные углы близки к 90° (в отличие от воды, в молекуле которой происходит гибридизация орбиталей).

H_2E плохо растворимы в воде из-за небольшой полярности молекул. Их водные растворы – слабые кислоты, причем с увеличением радиуса атома растет длина связи, падает её прочность и, как следствие, возрастает сила кислоты ($K_1(H_2S) = 6 \cdot 10^{-8}$, для H_2Se $1,7 \cdot 10^{-4}$, для H_2Te $1 \cdot 10^{-3}$). Восстановительные свойства также возрастают: если сероводород загорается при поджигании и горит до SO_2 или S , в зависимости от температуры

пламени, то теллуридоводород окисляется до Те уже при комнатной температуре.

Качественные реакции на сероводород – образование характерных чёрных осадков сульфидов, нерастворимых в кислотах, с растворами солей меди, свинца, серебра, например:



Растворимые сульфиды (например, сульфид аммония) дают осадки также с растворами солей цинка (белый), марганца (телесно-розовый), железа (II) (чёрный) (рис. 5.14). Эти сульфиды имеют более высокие произведения растворимости, они растворимы в кислотах, поэтому не выпадают при пропускании сероводорода через растворы солей. Наоборот, из этих сульфидов можно получить сероводород действием кислоты:

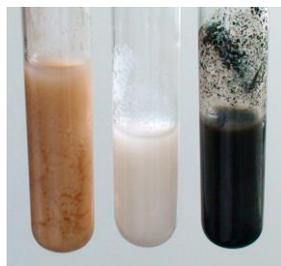


Рис. 5.14. Осадки MnS , ZnS , FeS

Сера часто образует соединения с двухатомными (пирит FeS_2) и более длинными серными анионами (полисульфиды, например, Na_2S_5). Однако выделяющиеся при их подкислении водородные соединения (сульфаны) тотчас разлагаются на сероводород и серу. Похожая ситуация наблюдается и с надпероксидами или озонидами: они устойчивы за счет кристаллических решёток, оптимальных по ионным радиусам, но соответствующие им водородные соединения не существуют.

Кислородные соединения Э (IV)

С укрупнением атома элемента возрастает его координационное число в оксиде ЭO_2 (рис. 5.15). Если SO_2 – газ ($T_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$), состоящий из молекул, строение которых повторяет строение озона (КЧ серы 2), то SeO_2 – твёрдый полимер из цепей, в которых атомы серы связаны через кислородные мостики (КЧ 3), а TeO_2 имеет трёхмерную атомную решётку (КЧ 4).

ЭO_2 – кислотные оксиды, им соответствуют слабые кислоты ($K_1(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,6 \cdot 10^{-2}$, для H_2SeO_3 $3,5 \cdot 10^{-3}$, H_2TeO_3 $3 \cdot 10^{-8}$).

Сернистая кислота образуется по обратимой реакции при пропускании SO_2 в воду. Но кислота неустойчива, выделить её невозможно. При попытке получить сернистую кислоту в высокой концентрации обменной реакцией между сульфитом и сильной кислотой она разлагается, выделяя

SO₂. SeO₂ и TeO₂ нерастворимы в воде. Селенистая (H₂SeO₃) и теллуристая (TeO₂·xH₂O) кислоты – твёрдые белые вещества, при нагревании теряющие воду.

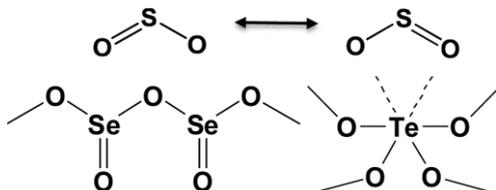
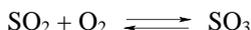
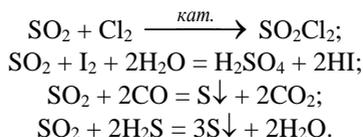


Рис. 5.15. Строение ЭО₂

SO₂ проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



(при нагревании с катализатором под давлением);



Последняя реакция интересна тем, что два из атомов образующейся серы получаются из сероводорода, а один – из SO₂. Это наглядно видно, если вместо оксида серы взять оксид селена:

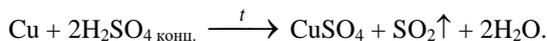


Способы получения SO₂:

- 1) Горение серы.
- 2) Взаимодействие сульфитов с сильными кислотами:



- 3) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с умеренными восстановителями:



Кислородные соединения Э (VI)

В отличие от SO₂, его аналоги не окисляются до ЭО₃ даже с помощью катализатора. Напротив, ЭО₃ при нагревании распадаются с образованием ЭО₂.

Оксид серы (VI) в разных учебниках описывается по-разному: где-то его называют газом, где-то – твёрдым веществом... На самом деле SO₃

существует в разных модификациях, среди которых и газообразная, и жидкая, и твёрдая (рис. 5.16, 5.17).

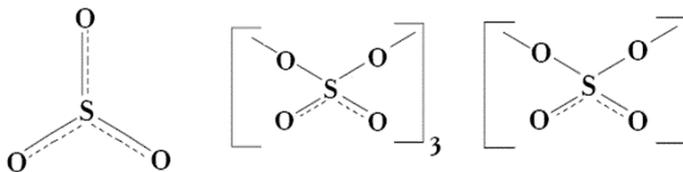


Рис. 5.16. Строение модификаций SO₃: слева направо – α-SO₃ (газ), β-SO₃ (жидкость) и γ-SO₃ (твёрдое белое вещество)



Рис. 5.17. Кристаллы γ-SO₃

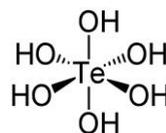
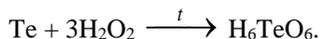
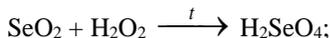


Рис. 5.18. Теллуровая кислота и ее структурная формула

Оксид серы (VI) бурно реагирует с водой, образуя серную кислоту; селеновую и теллуровую кислоты получают косвенными путями, например, окислением оксида ЭО₂ или простого вещества пероксидом водорода при нагревании:



H₂SO₄ и H₂SeO₄ – сильные кислоты, тяжёлые жидкости. Твёрдая теллуровая кислота H₆TeO₆ отличается от них по строению (так же, как и иодная кислота от хлорной и бромной, рис. 5.18) и, как следствие, гораздо слабее (K₁ = 2,5·10⁻⁸, K₂ = 1,1·10⁻¹¹, K₃ = 1·10⁻¹⁵...).

Самый сильный окислитель среди этих кислот – селеновая кислота. Окислительные свойства теллуровой кислоты подавлены из-за затрудненного подхода к центральному атому.

Окислительные свойства серной кислоты слабее, чем селеновой. Но концентрированная серная кислота может растворять медь, стоящую в электрохимическом ряду напряжений правее водорода, окислять

неметаллы (например, углерод, серу и т. п.) и другие восстановители (бромиды, иодиды, сульфиды и др.). При этом она восстанавливается неглубоко (обычно до SO_2), т. к. в концентрированном растворе на множество молекул H_2SO_4 приходится небольшое количество восстановителя. Чем более разбавлена серная кислота, тем глубже происходит её восстановление: в продуктах появляется сера, затем сероводород. Более глубокое восстановление наблюдается также при использовании сильного восстановителя: так, если бромид восстанавливает концентрированную H_2SO_4 до SO_2 , то иодид – до серы и сероводорода (продукты образуются по параллельным реакциям).

Сера, селен и теллур при взаимодействии с концентрированной серной кислотой при нагревании окисляются до степени окисления +4. Однако на холоду (или с более мягкими окислителями в сильноокислом растворе) окисление происходит в малой степени, и образуются поликатионы, придающие раствору характерную окраску: так, катионы Te_4^{2+} имеют красный цвет, Se_8^{2+} – зелёный (постепенно переходят в жёлтые Se_4^{2+}). Поликатионы серы образуются в олеуме: S_4^{2+} обладают жёлтой окраской, S_8^{2+} – синей, S_{16}^{2+} – красной; чем больше концентрация олеума, тем меньше атомов серы в составе катиона (рис. 5.19).

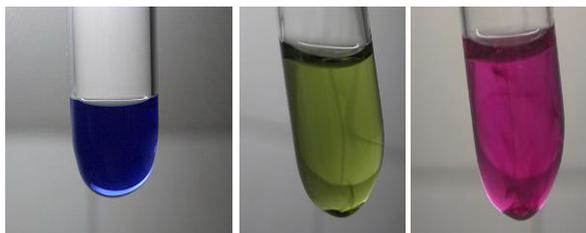


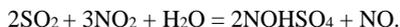
Рис. 5.19. Слева направо: S_8^{2+} в олеуме, Se_8^{2+} и Te_4^{2+} в концентрированной серной кислоте

В разбавленном растворе (до 20 – 25 %), когда степень диссоциации велика, и молекулярная форма кислоты отсутствует, но зато присутствует много ионов водорода, окислителем выступает H^+ (т. е. H_2SO_4 ведет себя, как обычная кислота).

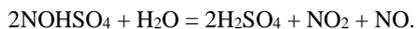
Концентрированная серная кислота энергично присоединяет воду и может служить водоотнимающим средством. В частности, она забирает воду у органических веществ при контакте с ними. Следует учитывать, что разбавленная серная кислота, попадая на кожу, ткань или другие органические поверхности, постепенно теряет воду за счет испарения, превращается в концентрированную и может причинить ожог или обуглить органический материал.

Производство серной кислоты

Исторически первым способом производства серной кислоты был **нитрозный**, или башенный. Как следует из названия, в нем участвуют соединения азота, а именно – оксид азота (IV). SO_2 и NO_2 (в свою очередь получаемые любым доступным способом) реагируют в присутствии воды с образованием белых кристаллов нитрозилгидросульфата (нитрозилсерной кислоты):

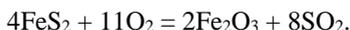


В избытке воды нитрозилгидросульфат гидролизуется, и получается серная кислота:



Выделяющаяся смесь оксидов азота доокисляется воздухом до NO_2 и вновь запускается в цикл. Нетрудно заметить, что продукт будет иметь примесь азотной кислоты.

Более современный способ – **контактный**, получивший название по используемому контактному аппарату. На первой стадии пирит (или другое сырьё – различные сульфидные минералы, самородную серу, серосодержащие газы – отходы цветной металлургии) подвергают обжигу кислородом воздуха:



Оксид серы (IV) после очистки поступает в контактный аппарат, где при 450°C под действием катализатора на основе V_2O_5 окисляется до оксида серы (VI):



Образовавшийся оксид серы (VI) поглощают концентрированной серной кислотой с образованием олеума, разбавлением которого готовится кислота любой концентрации.

Кислоты с несколькими атомами серы

Благодаря устойчивости связи S–S существует (только в водных растворах) целый ряд **политионовых** кислот (рис. 5.20). Их желтовато-зеленые растворы медленно разлагаются с выделением сернистого газа и серы.

Простейшая из них – дитионовая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ($n = 0$). Ее соли – дитионаты – получают окислением водного раствора SO_2 , в качестве окислителей используют оксиды металлов (например, марганца, железа):



Тетратионаты образуются при мягком окислении тиосульфатов:

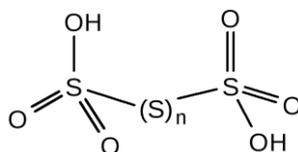


Рис. 5.20. Политионовые кислоты



Эта реакция используется в химическом анализе и является основой иодометрического титрования, точка эквивалентности определяется по появлению (или исчезновению) окраски иода с добавленным крахмалом.

Полиитионистые кислоты (построенные на основе четырехвалентной, а не шестивалентной серы) гораздо менее устойчивы. Дитионистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (рис. 5.21) даже в разбавленных растворах постепенно разлагается и окисляется на воздухе.

Ее соли – дитиониты – можно получить восстановлением SO_2 или сульфитов при охлаждении, например:



Они самопроизвольно диспропорционируют:



Последний анион – пиросульфит, называемый еще метабисульфитом – образуется также в растворах гидросульфитов:



Ему соответствует дисернистая или пиросернистая кислота (рис. 5.22), которая соединяет в себе фрагменты, образованные четырехвалентной и шестивалентной серой.

Отдельную линейку образуют **полисерные** кислоты общей формулы $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ и др. (рис. 5.23). Они образуются в oleуме, при растворении SO_3 в концентрированной серной кислоте. В отличие от рассмотренных выше кислот, в молекулах этих кислот атомы серы связаны мостиковыми атомами кислорода.

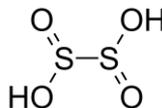


Рис. 5.21.
Дитионистая кислота

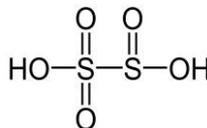


Рис. 5.22.
Дисернистая кислота

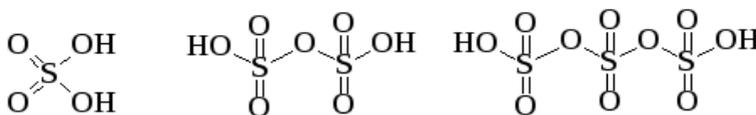


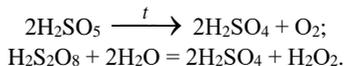
Рис. 5.23. Моно-, ди- и трисернистые кислоты

Наиболее известная из них дисернистая или пиросернистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ представляет собой в чистом виде бесцветные кристаллы. Под действием воды полисерные кислоты превращаются в серную:



Еще один интересный ряд соединений – **пероксосерные** кислоты со связью $\text{O}-\text{O}$. Простейшие из них – кислота Каро H_2SO_5 и пероксодисернистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Они сами и их соли – пероксосульфаты – обладают сильными окислительными свойствами. Пероксодисернистую кислоту обычно получают электролизом холодного раствора серной

кислоты (при правильно подобранном напряжении сульфат-ион окисляется на аноде). Кислоту Каро можно получить при взаимодействии концентрированной серной кислоты и пероксида водорода. В разбавленных растворах эти кислоты разлагаются с выделением пероксида водорода (на этом основан способ получения H_2O_2), а при небольшом нагревании выделяют кислород:



Задания

1. Почему сера не образует устойчивых молекул $\text{S}=\text{S}$?
2. Что лучше растворимо в воде – сера или бром? Почему?
3. Из каких растворителей, кроме ксилола, можно получить моноклинную серу?
4. Почему моноклинную серу получают при охлаждении, но не при нагревании?
5. Какие изменения происходят при нагревании расплава серы?
6. Почему пластическая сера переходит в ромбическую не сразу после охлаждения?
7. Почему сера как окислитель значительно менее активна, чем кислород? В чем это проявляется?
8. Почему со щелочными металлами сера склонна образовывать полисульфиды?
9. Как меняется окислительная и восстановительная способность от серы к теллуру?
10. Почему сера не образует SCl_6 , SBr_6 ?
11. Напишите уравнения реакций окисления серы концентрированной азотной кислотой, концентрированной серной кислотой.
12. С каким веществом может реагировать сера? 1) Xe; 2) HCl; 3) Al; 4) CCl_4 .
13. С каким веществом не может реагировать сера? 1) H_2SO_4 ; 2) O_2 ; 3) Zn; 4) CO_2 .
14. Почему восстановительные свойства растут от H_2O к H_2Te ?
15. Что лучше растворимо в воде – сероводород или бромоводород? Почему?
16. Почему тетрагалогениды теллура устойчивы, у селена не существует тетраиодид, а у серы неустойчив даже тетрахлорид?

17. Почему восстановительные свойства H_2S возрастают от сероводорода к теллуриду? В чем это проявляется? Как соотносятся восстановительные свойства сероводорода и воды?

18. На фото изображен сульфид: 1) свинца, 2) меди, 3) цинка, 4) марганца, 5) серебра, 6) железа, 7) кадмия.



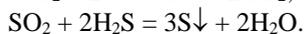
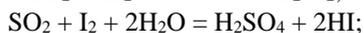
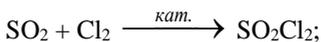
19. Сероводород не взаимодействует с: 1) HNO_3 конц.; 2) раствором LiCl ; 3) O_2 ; 4) раствором AgNO_3 .

20. Какова степень окисления серы в пирите, Na_2S_5 , K_2S_3 ?

21. Почему с укрупнением атома элемента возрастает его координационное число в оксиде EO_2 ?

22. Почему сила кислот уменьшается от сернистой к теллуристой?

23. В каких из этих реакций диоксид серы проявляет окислительные свойства, а в каких восстановительные?



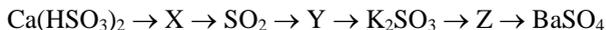
24. В отличие от SO_2 , его аналоги не окисляются до EO_3 даже с помощью катализатора. Об изменении каких свойств это говорит?

25. Почему теллуровая кислота отличается по строению от серной и селеновой?

26. Почему теллуровая кислота слабая?

27. Напишите уравнения реакций а) концентрированной серной кислоты с медью, углем, серой, бромоводородом, иодоводородом; б) цинка с серной кислотой концентрации 20 %, 40 %, 60 %, 98 %.

28. Приведите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



29. Почему серная кислота, получаемая нитрозным способом, имеет примесь азотной кислоты?

30. Какова степень окисления серы в дитионатах, тетратионатах, дитионитах, метабисульфатах, пиросульфатах?

31. Напишите уравнения реакций разложения дитионовой и тетратионовой кислот.

32. Напишите уравнения реакций получения пероксодисерной кислоты и кислоты Каро.

Главная подгруппа V группы

Свойства элементов

Так же, как и в главной подгруппе VI группы, все элементы, кроме первого (азота), имеют свободный *d*-подуровень на внешнем электронном уровне, куда могут возбуждаться электроны. Таким образом достигается состояние с 5 неспаренными электронами и может проявляться валентность V.

У азота это невозможно. За счет неспаренных электронов он может образовать лишь три связи по обменному механизму (валентность III) и за счет неподелённой электронной пары – еще одну связь по донорно-акцепторному механизму (валентность IV – например, в ионе аммония, в азотной кислоте).

Азот – третий по электроотрицательности элемент, типичный неметалл. Но по химической активности азот сильно проигрывает не только кислороду и фтору, но даже менее электроотрицательным галогенам – из-за прочной тройной связи в его молекуле. Фосфор – умеренный неметалл, мышьяк и сурьма занимают положение на границе между неметаллами и металлами (исходя из некоторых признаков, например, стабильности катионных форм, мышьяк относят к неметаллам, а сурьму к металлам). Висмут – металл.

Сверху вниз по подгруппе падает устойчивость минимальной степени окисления -3 (отрицательные степени окисления более характерны для неметаллов) и растет устойчивость степени окисления $+3$ (низкие положительные степени окисления характерны для металлов). Степень окисления $+5$ (высокая положительная, также нехарактерная для металлов) теряет устойчивость от фосфора к висмуту. У азота её устойчивость понижена из-за меньших валентных возможностей атома и большей его доступности для атаки восстановителя.

Строение и физические свойства простых веществ

Азот – бесцветный прозрачный газ, основной компонент атмосферы. Молекула двухатомная, с тройной связью, очень прочная (энергия связи 945 кДж/моль) и компактная. Прочность приводит к сравнительной неактивности азота, благодаря чему его используют как дешевую инертную

среду, а компактность – к очень слабому межмолекулярному взаимодействию. Жидкий азот (рис. 6.1) имеет температуру кипения – 196°С и используется для глубокого охлаждения. Температура плавления азота –210°С. В воде азот практически нерастворим.

Фосфор образует несколько аллотропных модификаций, число которых меняется от учебника к учебнику в зависимости от мнения автора. Основные из них – белый, красный и чёрный фосфор.

Белый фосфор имеет молекулярное строение (рис. 6.2), молекула P_4 представляет собой тетраэдр (однако в химических реакциях фосфор записывают как P). Кристаллическая решётка непрочная, при 44°С белый фосфор плавится, он растворим в неполярных растворителях и очень активен химически – из-за этого он почти никогда не бывает белым, окисляясь с поверхности (окисление обуславливает свечение фосфора в темноте). По этой же причине белый фосфор крайне ядовит. В известной истории А. Конан Дойля о собаке Баскервилей собаку вымазали белым фосфором, чтобы она светилась по ночам. К сожалению, в реальности собака, с которой так обошлись, скончалась бы в мучениях.



Рис. 6.1. Жидкий азот

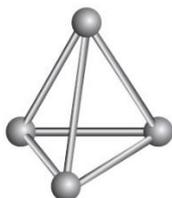


Рис. 6.2. Молекула белого фосфора

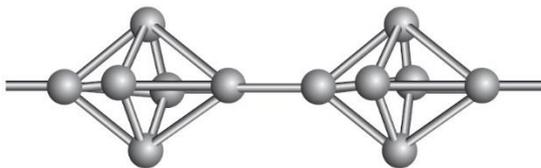


Рис. 6.3. Строение красного фосфора

Красный фосфор имеет атомное строение. Он представляет собой полимер из базовых тетраэдров и октаэдров, связанных в цепь (рис. 6.3). Вариации строения приводят к разной окраске разных образцов фосфора, некоторые ученые выделяют отдельно красный и фиолетовый фосфор (рис. 6.4). Атомная кристаллическая решётка сказывается на температуре плавления (она существенно выше, чем у белого фосфора: 585 – 600°С), на пониженной химической активности (красный фосфор стабилен, в отличие от белого, и практически не ядовит) и на растворимости (красный

фосфор не растворяется). Красный фосфор плотнее белого (плотность красного фосфора $2,34 \text{ г/см}^3$, а белого $1,82 \text{ г/см}^3$).

Чёрный фосфор – очень устойчивая и плотная ($2,7 - 3,9 \text{ г/см}^3$) модификация с полимерной структурой, но не цепочечной, а слоистой (рис. 6.5).



Рис. 6.4. Образец красного фосфора

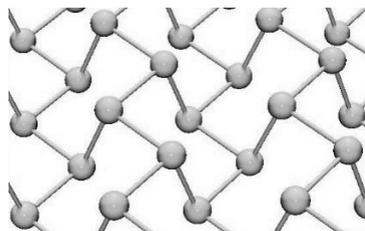


Рис. 6.5. Структура чёрного фосфора

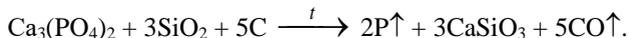
Модификации фосфора переходят друг в друга при определённых условиях (рис. 6.6). Так, белый фосфор легко получить из красного в пробирке, заткнутой ватой: если аккуратно нагревать её дно, то фосфор испаряется и конденсируется на вате в виде белого фосфора. Если в тёмном помещении с помощью пинцета подёргать ватку внутри пробирки, можно увидеть свечение от трения белого фосфора о воздух.



Рис. 6.6. Переходы между модификациями фосфора

Впервые получил белый фосфор алхимик Хёниг Бранд в 1669 г. В поисках «философского камня» он переработал около тонны мочи, собранной в солдатских казармах, упаривая ее и прокаливая сухой остаток с древесным углём. Вскоре он заметил появление в сосуде белой пыли, ярко светившейся в темноте. Бранд не понял, что получил новое простое вещество, да и понятие об элементах и простых веществах в то время отсутствовало. Он счёл, что это – «философский камень».

В промышленности фосфор получают из фосфоритов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатитов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ или $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Их измельчают, смешивают с песком и углём и нагревают в электропечах без доступа воздуха:



Выделяющиеся пары белого фосфора конденсируют под водой. Однако основная форма продажи фосфора – красный фосфор, а не белый. Красный фосфор безопаснее и проще хранить и перевозить. Белый фосфор превращается в красный при нагревании без доступа воздуха.

Почему фосфор не образует молекулу P_2 , подобную молекуле азота? По той же причине, что и сера не образует молекул, подобных молекулам кислорода (вспомните!).

Мышьяк и **сурьма** (рис. 6.7) имеют модификации, аналогичные модификациям фосфора: как молекулярные Э_4 , так и атомные полимерные. Но у фосфора металлическая модификация – экзотика, она образуется лишь при огромных давлениях, а у мышьяка и сурьмы – в обычных условиях.



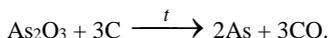
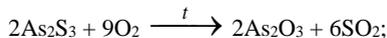
Рис. 6.7. Сурьма



Рис. 6.8. Висмут

Висмут (рис. 6.8) – металл. При его кристаллизации на поверхности образуется характерная структура, а из-за поверхностного окисления и образования тончайшей плёнки оксида он приобретает радужный блеск. Древние инки применяли висмут в процессе изготовления холодного оружия, из-за него мечи отличались особой красотой.

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом их сульфидных минералов с последующим восстановлением полученных оксидов углём:



Окислительные свойства простых веществ

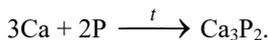
Азот в химических реакциях весьма пассивен из-за прочности молекулы, при комнатной температуре он реагирует только с литием за счёт образования удивительно выгодной кристаллической решётки, в которой три маленьких катиона удачно совмещаются с нитрид-анионом:



При нагревании азот способен взаимодействовать с другими активными металлами, окисляет некоторые неметаллы: водород (в присутствии катализатора и под давлением), углерод (в электрической дуге), кремний, бор.

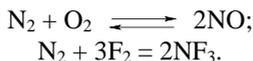


Фосфор проявляет окислительные свойства только с активными металлами при нагревании:



Восстановительные свойства простых веществ

Азот может «отдать» электроны лишь более электроотрицательным атомам – то есть кислороду и фтору.



Реакция с кислородом обратима и протекает только при высоких температурах или в электрическом разряде. Обратите внимание, что в результате образуется не высший оксид азота!

При грозах (рис. 6.9) и при работе двигателей автомобилей и самолётов в воздухе из кислорода и азота образуются небольшие количества NO. К сожалению, этот оксид легко окисляется до NO₂, который при контакте с влагой воздуха образует кислоту и тем самым вносит вклад в проблему кислотных дождей.



Рис. 6.9. «Синтез NO»

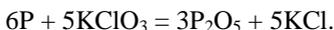
В фантастическом романе А.П. Казанцева «Пылающий остров» описывается бедствие, постигшее Землю из-за изобретения катализатора реакции азота с кислородом. Воздух начинает гореть, атмосфера становится непригодной для дыхания... К счастью, это невозможно. Реакция азота с кислородом эндотермическая, т. е. горение не произойдёт ни при каких условиях. К тому же равновесный выход её

очень невелик, а, как известно, катализатору не под силу сдвинуть равновесие, он может лишь ускорить его достижение.

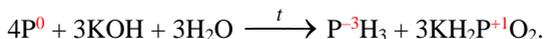
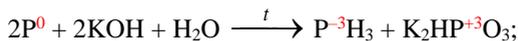
Восстановительные свойства фосфора выражены гораздо сильнее, чем у азота. Он легко воспламеняется (особенно белый фосфор), горит в кислороде и хлоре, образуя продукты со степенями окисления +3 и +5, в зависимости от условий. При нагревании реагирует с серой, с другими окислителями – например, азотной кислотой:



Красный фосфор входит в состав покрытия спичечных коробков. В основе зажигания спички лежит окислительно-восстановительная реакция фосфора с бертолетовой солью – компонентом спичечных головок. При трении спичечной головки о коробок происходит местный разогрев, и начинается реакция:



В горячей концентрированной щёлочи фосфор диспропорционирует:



Мышьак и сурьма – еще более сильные восстановители. Висмут – металл, находящийся в ряду напряжений левее водорода, т. е. окисляется даже ионами H^+ .

Водородные соединения

Аммиак NH_3 – газ ($T_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$) с резким запахом, его аналоги – тоже газы, но запах другой, чесночный. Это различие коррелирует с разным строением молекул: в аммиаке атом азота находится в sp^3 -гибридизации, валентный угол 107° , остальные же водородные соединения элементов главной подгруппы V группы имеют валентный угол, близкий к 90° . Все они ядовиты.

Азот – третий по электроотрицательности элемент, и связь N–N сильно полярна. Между молекулами аммиака образуются водородные связи (рис. 6.10).

Аммиак, имея сильно полярную молекулу, отлично растворяется в воде (около 700 л на 1 л воды при н. у.), его раствор проявляет **свойства основания** ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) благодаря неподелённой электронной паре на атоме азота, с кислотами аммиак образует соли аммония.

Лёгкость образования NH_4^+ обусловлена тем, что электронное облако неподелённой пары азота в аммиаке имеет sp^3 -характер и направлено в один из углов тетраэдра, как и электронные облака связей N–H. Процесс сводится к тому, что к

этому электронному облаку подходит ион водорода. У фосфина же и его аналогов неподелённая электронная пара имеет *s*-характер, доступ к ней затруднен, и для образования иона ЭН_4^+ требуется перестройка геометрии частицы.

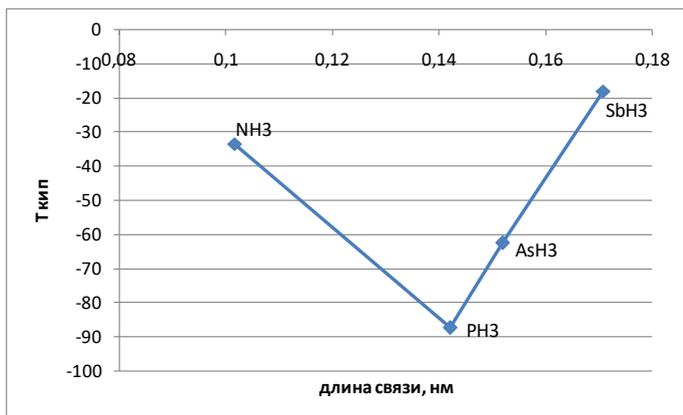
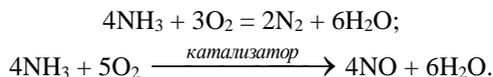


Рис. 6.10. Зависимость температур кипения простейших водородных соединений элементов главной подгруппы V группы от длины связи Э–Н

Фосфин PH_3 почти неполярен, в воде практически не растворяется, основные свойства проявляет только с самыми сильными кислотами (HI , HClO_4) в отсутствие воды. Соли фосфония нестойки, под действием воды разрушаются.

Азот образует и другие водородные соединения – гидразин N_2H_4 и диимин N_2H_2 . Гидразин – хорошо растворимая жидкость ($T_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 114^\circ\text{C}$), основные свойства не так сильны, как у аммиака ($K_1 = 9,3 \cdot 10^{-7}$). Кроме фосфина PH_3 , известен дифосфин P_2H_4 .

Восстановительные свойства водородных соединений возрастают в подгруппе сверху вниз. Аммиак – самое стабильное из водородных соединений рассматриваемой подгруппы. Он загорается в атмосфере кислорода лишь при высоких температурах, окисляясь до N_2 , в присутствии катализатора идет окисление кислородом воздуха до NO :



Гидразин – более сильный восстановитель из-за нехарактерной степени окисления. При его сгорании выделяется большое количество теплоты (622 кДж/моль). Несимметричный диметилгидразин $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ применяют как восстановитель в составе жидких ракетных топлив.

Фосфин PH_3 сравнительно устойчив, но легко загорается и сгорает до высшей степени окисления, а его гомолог дифосфин P_2H_4 самовоспламеняется на воздухе.



Блуждающие огни на старых кладбищах и болотах обязаны своим появлением фосфину и дифосфину, которые образуются при разложении органических останков. Эти газы поднимаются на поверхность, при контакте с воздухом дифосфин воспламеняется и поджигает фосфин. При их сгорании образуются мельчайшие капельки фосфорной кислоты, дающие неясные, расплывающиеся контуры «привидения».

Арсин AsH_3 и стибин SbH_3 легко разлагаются на простые вещества при нагревании, а висмутин BiH_3 – уже при комнатной температуре.

Проявляет ли аммиак **окислительные свойства**? Часто можно слышать: нет, ведь у азота в аммиаке минимальная степень окисления. Но, кроме азота, в молекуле аммиака есть атом водорода в степени окисления +1. Аммиак способен реагировать с активными металлами, выделяя водород и образуя амиды (реакция аналогична образованию гидроксидов при взаимодействии активных металлов с водой):



Эта реакция натрия с газообразным аммиаком протекает при небольшом нагревании. Таким же образом натрий реагирует с жидким аммиаком при -50°C , но очень медленно, реакция с калием идет быстрее, а цезий взаимодействует за несколько минут. Раствор натрия в жидком аммиаке синий, этот цвет приписывается сольватированному электрону (в растворе образуются катион $\text{Na}(\text{NH}_3)_x^+$ и анион $(\text{NH}_3)_y^-$), а в достаточно концентрированных растворах появляются почти свободные электроны, и цвет меняется на бронзовый.

Соли аммония

Т. к. аммиак – слабое основание, соли аммония в растворе имеют слабокислую среду.

Аммиак может быть вытеснен из соли более сильным основанием. На этом основан способ обнаружения присутствия иона аммония в растворе. В пробирке к исследуемому раствору добавляют раствор щёлочи, пробирку нагревают, и к ее отверстию подносят красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Аммиак, выделяющийся из раствора при нагревании, меняет цвет бумажки.

Подобная реакция используется и для получения аммиака в лаборатории (рис. 6.11). Но реагенты берутся в твёрдом виде, а не в виде растворов, чтобы избежать потерь аммиака за счет его высокой растворимости в воде:

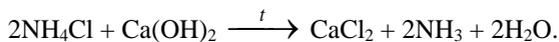
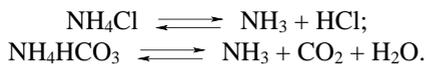


Рис. 6.11. Получение аммиака в лаборатории

Соли аммония при нагревании разлагаются. Если при этом не происходит окислительно-восстановительной реакции – то обратимо, при охлаждении продуктов вновь образуется исходная соль (рис. 6.12). Например:



Но если анион соли является окислителем, то происходит необратимый окислительно-восстановительный процесс, например:

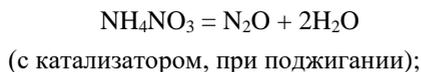


Рис. 6.12. При нагревании хлорида аммония, лежащего на дне пробирки, он разлагается, а на холодных стенках пробирки образуется снова



(при комнатной температуре);



(при инициировании поджиганием).

Стоит отметить, что так как нитрит аммония разлагается при комнатной температуре, то при проведении этой реакции невозможно взять его в качестве исходного вещества. Его можно получить как промежуточный продукт обменной реакцией между солью аммония и нитритом щелочного металла.

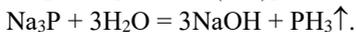
Разложение дихромата аммония известно как опыт «вулканчик»: при поджигании небольшой оранжевой горки начинается «извержение» раскаленных и искрящихся частиц зелёного оксида хрома, которые подхватываются выделяющимися газами (рис 6.13).



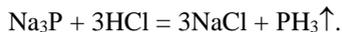
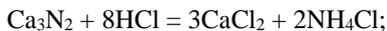
Рис. 6.13. «Вулканчик»

Соединения азота и фосфора с металлами

Нитриды и фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионное строение. В воде N^{3-} и P^{3-} не могут существовать из-за высокого эффективного заряда и полностью гидролизуются:



Еще энергичнее этот процесс происходит в растворах кислот:



Обратите внимание, что в кислом растворе аммиак не выделяется, получается соль аммония.

Нитриды и фосфиды металлов умеренной активности имеют атомное строение. Это тугоплавкие, нерастворимые и довольно инертные вещества. Например, нитрид титана TiN не окисляется на воздухе до 700°C, не реагирует с кислотами, кроме азотной. Он применяется как жаропрочный материал и как декоративное износостойкое покрытие: в зависимости от соотношения титана и азота в кристаллической решетке, материал окрашен в разные оттенки золотого, от светло-жёлтых до почти коричневых.



Рис. 6.14. Покрытие TiN

Оксиды азота

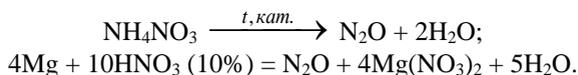
Азот образует оксиды во всех положительных степенях окисления, от +1 до +5. Однако образование ни одного из них не является энергетически выгодным. Окисление азота – эндотермический процесс, а вовсе не горение. При нагревании оксиды азота разлагаются (а некоторые – и без нагревания).

Оксид азота (I) N₂O (он же закись азота, «веселящий газ») – не-солеобразующий оксид, бесцветный газ, в воде нерастворим. Степень окисления азота +1, валентность центрального атома азота IV (рис. 6.15).

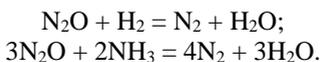


Рис. 6.15. Строение N₂O

Оксид азота (I) образуется при каталитическом разложении нитрата аммония или при реакции активных металлов с разбавленной азотной кислотой:



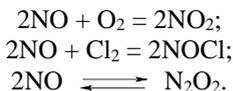
N₂O является окислителем и поддерживает горение:



Закись азота применяют для увеличения эффективности двигателя внутреннего сгорания. В малых концентрациях оксид азота (I) вызывает

лёгкое опьянение, благодаря чему получил название «веселящий газ», а в высоких используется для наркоза. Также N_2O является выталкивающим газом в баллончиках со взбитыми сливками.

Оксид азота (II) NO – неселеобразующий оксид, бесцветный газ, в воде нерастворим. Степень окисления азота +2, валентность II. NO – радикальная частица (с неспаренным электроном). Поэтому NO очень легко (при обычных условиях) вступает в реакции присоединения, а при охлаждении димеризуется:



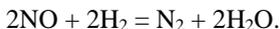
Жидкий оксид азота (II) содержит 25 % молекул N_2O_2 , а твёрдый целиком состоит из них.

Нитрозилхлорид NOCl (рис. 6.16), образующийся во второй реакции – красный токсичный газ с удушливым запахом, легко сжижающийся при охлаждении ($T_{кип} = -5,4\text{ }^\circ\text{C}$).



Рис. 6.16. Жидкий NOCl

Кроме восстановительных свойств, NO проявляет и окислительные – например, реагирует с водородом со взрывом:



Получить NO можно прямым синтезом из простых веществ (это единственный оксид азота, который возможно так получить), каталитическим окислением аммиака (промышленный способ), взаимодействием меди с умеренно разбавленной азотной кислотой.

Оксид азота (III) N_2O_3 – синяя жидкость (рис. 6.17), разлагающаяся выше 0°C на NO и NO_2 . Это кислотный оксид, реагирующий с водой с образованием азотистой кислоты. Степень окисления азота +3, валентности III и IV.

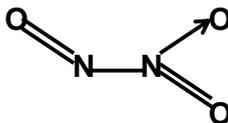
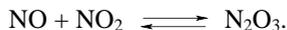


Рис. 6.17. N_2O_3 и его структура

N_2O_3 получают охлаждением эквимольной смеси NO и NO_2 . Её, в свою очередь, можно получить, например, с помощью окисления крахмала азотной кислотой:





Оксид азота (IV) NO_2 – бурый газ. Это кислотный оксид, реагирующий с водой с образованием азотистой и азотной кислоты.

Иногда случаются терминологические дискуссии: поскольку степени окисления азота +4 не отвечает кислота, не стоит ли считать данный оксид несолеобразующим? Но в большинстве случаев практическая точка зрения побеждает формальную: раз NO_2 в растворе образует кислоты, он считается кислотным. NO_2 в этом не уникален: подобная ситуация имеет место с ClO_2 , ClO_3 .

Валентность атома азота в NO_2 IV, частица представляет собой радикал (рис. 6.18). Из-за этого при охлаждении NO_2 димеризуется. Димер бесцветен, поэтому при охлаждении бурая окраска оксида азота (IV) бледнеет (а при нагревании – усиливается (рис. 6.19), жидкий оксид почти бесцветен.



При $-11,2^\circ\text{C}$ оксид азота (IV) затвердевает, кристаллическая решетка состоит из ионов NO^+ и NO_3^- (нитрат нитрозила).

Получают NO_2 окислением NO (промышленный способ), взаимодействием металлов с концентрированной азотной кислотой, разложением нитратов.

Оксид азота (V) N_2O_5 – белые кристаллы. Это тоже кислотный оксид, он реагирует с водой с образованием азотной кислоты. Степень окисления азота +5, валентность в молекуле IV (рис. 6.20). Однако молекулярное строение N_2O_5 приобретает лишь в парах, возгоняясь при 33°C , в твёрдом же виде кристаллическая решётка ионная: $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ (нитрат нитрония).

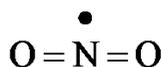


Рис. 6.18.
Строение NO_2



Рис. 6.19. Газообразный NO_2 в бутылке и жидкий оксид азота (IV)

N_2O_5 – сильный окислитель (например, окисляет иод до I_2O_5). При комнатной температуре неустойчив, разложение может происходить со взрывом, иногда без видимых причин.



Получают его взаимодействием азотной кислоты с водоотнимающими средствами или окислением NO_2 озоном:

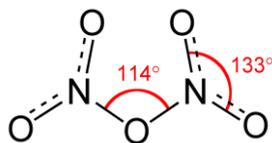
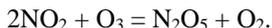
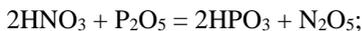


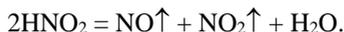
Рис. 6.20. Молекула N_2O_5

Азотистая кислота и нитриты

Азотистая кислота HNO_2 слабая ($K^a = 4 \cdot 10^{-4}$), ее соли называются нитриты. Благодаря азоту в степени окисления +3 она проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства:



Азотистая кислота неустойчива, существует только в разбавленных растворах на холоду. При их нагревании или концентрировании разлагается, диспропорционируя:



Азотная кислота и нитраты

Азотная кислота HNO_3 – жидкость ($T_{пл} = -41,6^\circ C$), кипящая при $83^\circ C$ с разложением:



при конденсации протекает обратная реакция.

Валентность азота в молекуле IV (рис. 6.21).



Рис. 6.21. Строение азотной кислоты

Азотная кислота – сильная кислота.

Она также является сильным окислителем за счет азота в степени окисления +5. Однако она – несколько менее сильный окислитель, чем азотистая кислота (так, E° в процессе восстановления до NO в кислой среде для HNO_3 0,96 В, а для HNO_2 1,00 В). Причина ошибки при сравнении окислительных свойств этих веществ в том, что обычно мы имеем дело с достаточно концентрированной азотной кислотой, тогда как азотистая существует лишь в разбавленных растворах. При одинаковых условиях у азотистой кислоты и ее солей преимущество. Например, нитриты легко окисляют иодид-ион до иода, нитраты же – нет (но с концентрированной HNO_3 реакция пойдет).

Считается, что азотная кислота любой концентрации окисляет металлы не за счет ионов H^+ , как обычные кислоты, а за счет N^{+5} . Продукты восстановления азотной кислоты:



Вспомним, почему увеличение концентрации приводит к меньшей глубине восстановления. Заметьте: в концентрированной кислоте восстановление происходит всего до N^{+4} , а в разбавленной – аж до N^{-3} . Частица восстановителя в концентрированной кислоте находится в окружении большого числа молекул кислоты. Отдаваемые восстановителем электроны распределяются по всем молекулам кислоты, и каждой из них достается немного (1 электрон). А в разбавленном растворе по соседству с частицей восстановителя хорошо если окажется одна молекула кислоты. Ей-то и перепадут все электроны.

Обратите внимание, что при низких концентрациях кислоты образуется N^{-3} не в виде аммиака NH_3 , а в виде иона аммония NH_4^+ .

Примеры реакций азотной кислоты с металлами и неметаллами (рис. 6.22):

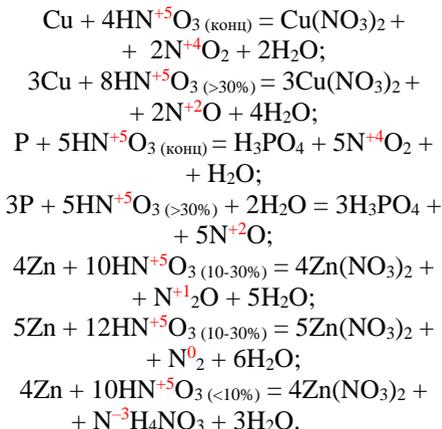
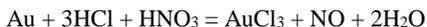


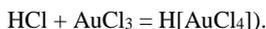
Рис. 6.22. Взаимодействие магния с концентрированной и разбавленной азотной кислотой

Приведённые выше интервалы концентраций весьма условны. Практически всегда выделяется смесь продуктов (рис. 6.23), причем N_2O и N_2 никогда в ней не преобладают (из-за кинетических затруднений образование частиц с двумя атомами азота маловероятно). На самом деле в определённых условиях может выделяться и водород.

Благодаря хорошим окислительным свойствам азота (V) азотная кислота, в отличие от обычных кислот, растворяет металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений правее водорода. Однако, чтобы растворить золото и платину, азотной кислоты недостаточно. Для этого берут более сильный окислитель – царскую водку, смесь концентрированных азотной и соляной кислот в отношении 1 : 3. Пример реакции металла с царской водкой:



(на самом деле образуется растворимый комплекс:



У этой реакции есть особенности. Ее продукт – хлорид, а не нитрат. Кроме того, несмотря на то, что кислоты концентрированные, выделяется NO , а не NO_2 .

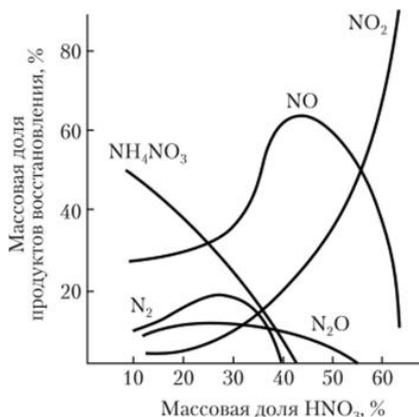
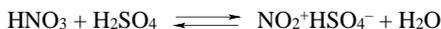


Рис. 6.23. Состав продуктов восстановления азотной кислоты в реакции с железом

Все это потому, что атакующей частицей является радикал хлора, образующийся в царской водке по реакции:

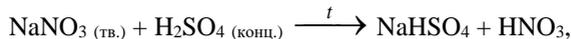
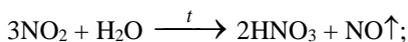


Смесь концентрированных азотной и серной кислот называется нитрующей смесью и применяется для нитрования ароматических соединений. В нитрующей смеси протекает реакция



с образованием катиона нитрония – сильного электрофила.

Получение HNO_3 : В промышленности азотную кислоту получают растворением NO_2 в горячей воде (эта реакция отличается от растворения в холодной воде, т. к. азотистая кислота при нагревании разлагается), а в лаборатории – действием концентрированной серной кислоты на нитраты при нагревании.



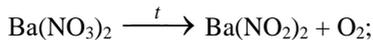
при этом азотная кислота разлагается, перегоняется в виде смеси продуктов разложения и при охлаждении снова образуется.

Нитраты широко применяются как удобрения (азотные удобрения положительно влияют на рост листьев) и для изготовления пороха. Уголь сгорает в калийной селитре без доступа воздуха:



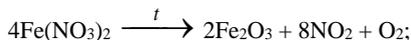
В состав дымного пороха, кроме угля и селитры, входит сера.

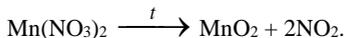
При нагревании нитраты разлагаются: большинство до оксида металла, NO_2 и O_2 ; нитраты щелочных (кроме лития) и щелочноземельных металлов, у которых оксиды неустойчивы – до нитрита и O_2 ; нитраты неактивных металлов, не образующих ни устойчивых оксидов, ни нитридов – до металла, NO_2 и O_2 .



Следует отметить, что нитраты щелочных металлов (кроме лития) плавятся без разложения; для того, чтобы начал выделяться кислород, нужно сильно нагреть расплав.

При разложении нитратов железа (II) и марганца (II) происходит переход атома металла в более высокую степень окисления в окислительной среде (оксид азота и кислород):





Другие кислоты азота

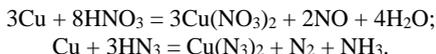
Азотистоводородная кислота – бесцветная летучая жидкость ($T_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 37^\circ\text{C}$) с резким запахом, ядовитая и взрывоопасная (взрывается при нагреве, ударе или трении). У неё довольно интересное строение, в одной молекуле присутствуют трёхвалентный, четырёхвалентный и двухвалентный атомы азота (рис. 6.24).

Три атома азота делают связь N–N настолько полярной, что по силе азотистоводородная кислота – примерно на уровне уксусной ($K^a = 2,6 \cdot 10^{-5}$, сравните с $K^a = 10^{-35}$ у аммиака с одним атомом азота в молекуле).



Рис. 6.24. Строение HN_3

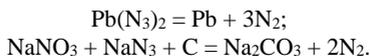
А по окислительным свойствам она больше напоминает азотную кислоту:



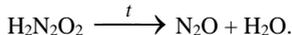
Смесь азотистоводородной и соляной кислот действует подобно «царской водке».

Соли этой кислоты называются **азиды**. При ударе или нагревании они взрываются, распадаясь на простые вещества. Наиболее устойчивы азиды щелочных и щелочноземельных металлов, стабильность падает с уменьшением ионности связи.

Азид свинца применяется как инициирующее взрывчатое вещество в детонаторах, азид натрия – в автомобильных подушках безопасности:



Азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ представляет собой «снол» $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ в равновесии с формой $\text{HO}-\text{NH}-\text{N}=\text{O}$. Это слабая кислота ($\text{p}K^a_1 = 7$), соли – гипонитриты. Она легко окисляется, неустойчива, может разлагаться со взрывом (при $\text{pH} < 4$ разложение происходит медленно):



Оксиды и кислоты фосфора

Фосфор образует оксиды P_2O_3 (P_4O_6) и P_2O_5 (P_4O_{10}) – белые кристаллические вещества. Двойное написание формул связано со строением этих оксидов, происходящим от тетраэдра белого фосфора P_4 (рис. 6.25).

Известны также низшие оксиды фосфора P_4O , P_4O_2 и т. п. образующиеся при постепенном окислении белого фосфора на воздухе, при сгорании фосфора в недостатке кислорода и др. – их структура тоже основана на тетраэдре.

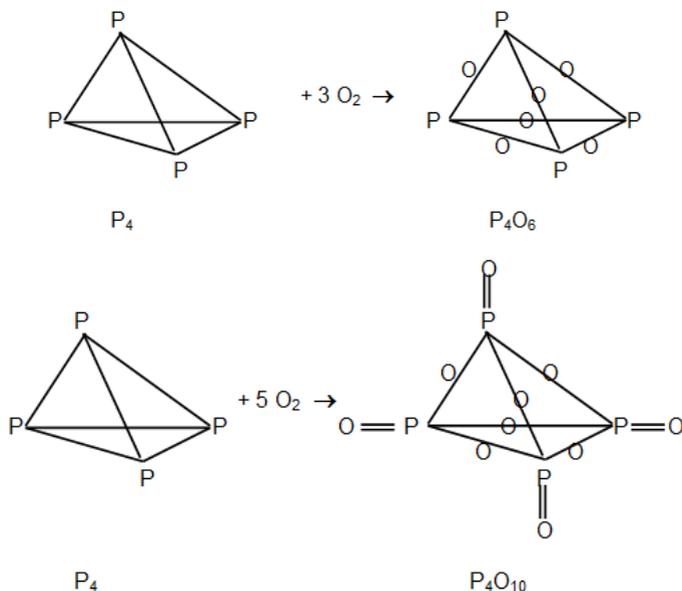


Рис. 6.25. Образование оксидов фосфора

Степень окисления фосфора +5 более устойчива, чем +3. Поэтому P_2O_3 проявляет восстановительные свойства. Например:



Поскольку степень окисления +5 очень устойчива для фосфора, соединения фосфора (V) практически не проявляют окислительных свойств.

P_2O_5 бурно реагирует с водой, образуя без нагревания полимерную **метафосфорную кислоту** $(HPO_3)_x$ (рис. 6.26), а при нагревании с избытком воды (особенно при дополнительном подкислении) – **ортофосфорную кислоту** H_3PO_4 . Энергичность взаимодействия с водой обуславливает применение P_2O_5 как осушителя.

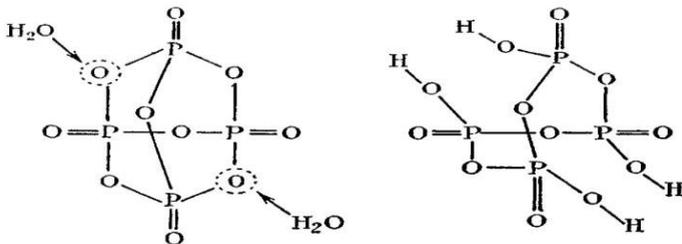
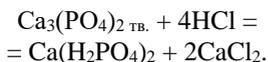


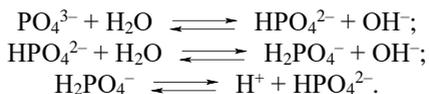
Рис. 6.26. Схема образования тетрамера метафосфорной кислоты

В процессе гидролиза метафосфорной кислоты до ортофосфорной образуются другие фосфорные кислоты. Их соли (полифосфаты) применяются для умягчения воды, в частности, в стиральных порошках. Производные дифосфорной (она же пиродифосфорная) и трифосфорной кислот – АДФ, АТФ – играют в организме роль аккумуляторов энергии.

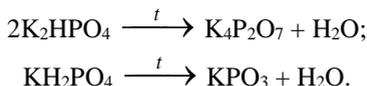
Растворимость фосфатов увеличивается от средних к кислым. Нерастворимые фосфаты можно перевести в раствор в виде дигидрофосфатов:



Ортофосфорная кислота – слабая, однако первая константа диссоциации сравнительно велика: $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$). Если в растворах фосфатов и гидрофосфатов протекает гидролиз, то дигидрофосфат-ион, напротив, диссоциирует:



Средние фосфаты устойчивы к нагреванию. Кислые фосфаты при прокаливании отщепляют воду:



Качественная реакция на ортофосфаты – соли серебра образуют с ионом PO_4^{3-} жёлтый осадок (рис. 6.28). Соли серебра с другими фосфорными кислотами белые. Реакцию следует проводить в нейтральной среде (в кислой осадок не выпадет, а в щелочной, характерной для фосфат-иона, возможна реакция иона серебра с OH^- и получение тёмного осадка Ag_2O).



Рис. 6.28. Ag_3PO_4

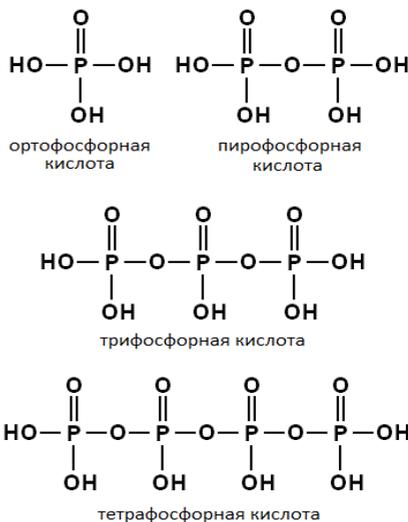
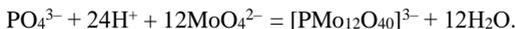


Рис. 6.27. Структурные формулы различных фосфорных кислот

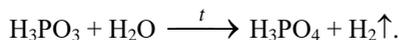
Еще одна качественная реакция на фосфорную кислоту и фосфаты – взаимодействие с «молибденовой жидкостью» (кислым раствором молибдата аммония). Выпадает жёлтый осадок гетерополиосоединения $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (рис. 6.29):



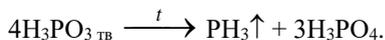
Средние и кислые ортофосфаты применяют как удобрения, они хорошо влияют на цветение.

P_2O_3 при растворении в воде образует слабую **фосфористую кислоту** H_3PO_3 ($K_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-7}$). Ее можно выделить в виде белых расплывающихся кристаллов. Эта кислота двухосновна, т. к. только два из трех атомов водорода связаны с кислородом (рис. 6.30). Соли её называются фосфитами.

Фосфористая кислота – сильный восстановитель. При нагревании ее водного раствора выделяется водород.

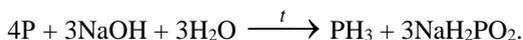
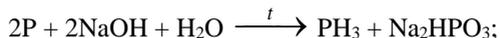


Имея промежуточную степень окисления фосфора, фосфористая кислота может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. При нагревании безводной кислоты происходит диспропорционирование.



В **фосфорноватистой кислоте** H_3PO_2 только один атом водорода связан с кислородом. Поэтому фосфорноватистая кислота одноосновна. Это формально слабая кислота, а на самом деле скорее средней силы ($K = 7,9 \cdot 10^{-2}$, что больше, чем константа диссоциации серной кислоты по 2-й ступени). Ее соли называются гипофосфитами и являются очень сильными восстановителями.

Фосфиты и гипофосфиты образуются при растворении фосфора в концентрированной щёлочи:



Фосфорноватая кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, она же гипофосфорная – твердые бесцветные кристаллы, растворимые в воде. В растворе находится в равновесии с изофосфорноватой кислотой (рис. 6.32).



Рис. 6.29.
 $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

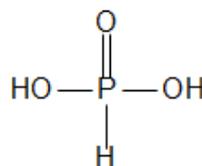


Рис. 6.30. Строение
фосфористой
кислоты

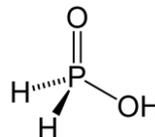


Рис. 6.31. Строение
фосфорноватистой
кислоты

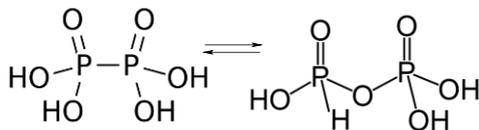


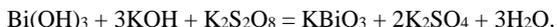
Рис. 6.32. Слева – фосфорноватая кислота, справа – изофосфорноватая

Фосфорноватая кислота слабая ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5,4 \cdot 10^{-8}$, $K_4 = 9,3 \cdot 10^{-11}$), соли – гипофосфаты. При небольшом нагревании разлагается, образуя метафосфорную и фосфористую кислоты.

Соединения висмута

Единственная устойчивая степень окисления в соединениях висмута +3. Жёлтый оксид и белый гидроксид висмута (III) нерастворимы в воде и проявляют слабые основные свойства. Известно множество солей висмута. Катион Bi^{3+} в растворах неокрашен, но с некоторыми анионами образует характерные осадки: чёрный BiI_3 , чёрный Bi_2S_3 .

При окислении $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в сильнощелочной среде можно получить висмутаты (например, жёлтый NaBiO_3 , красно-фиолетовый KBiO_3) – соли несуществующей висмутовой кислоты:



Висмутаты – очень сильные окислители, сильнее, чем перманганаты: $E^\circ(\text{BiO}_3^-/\text{BiO}^+) = 1,8 \text{ В}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,5 \text{ В}$.

Задания

1. Приведите примеры соединений элементов главной подгруппы V группы в степенях окисления –3, +3, +5.
2. Почему азот практически нерастворим в воде?
3. Как получают жидкий азот?
4. Назовите два растворителя, в которых растворяется белый фосфор, и два, в которых он не растворяется. Объясните свой выбор.
5. Плотность паров фосфора по воздуху при 1500°C равна 2,14. Сколько атомов в молекуле фосфора при этих условиях?
6. Какую роль играет песок в производстве фосфора?
7. Напишите уравнения реакций азота с кремнием и бором, фосфора с хлором и серой.
8. Азот реагирует с: 1) хлором; 2) железом; 3) магнием; 4) углеродом; 5) водородом.

9. Почему валентный угол в молекуле аммиака отличается от тетраэдрического угла $109,5^\circ$?

10. Прокомментируйте зависимость температур кипения простейших водородных соединений элементов главной подгруппы V группы от длины связи Э–Н. Объясните все качественные особенности графика.

11. Изобразите структурные формулы гидразина и диимина.

12. Почему гидразин, в отличие от аммиака, жидкий?

13. Почему основные свойства гидразина слабее, чем у аммиака?

14. Почему фосфин нерастворим в воде?

15. Почему аммиак меняет цвет лакмусовой бумажки? На какой цвет?

16. Как получают аммиак в промышленности?

17. Можно ли для получения аммиака в лаборатории взять вместо хлорида аммония сульфат? Нитрат? А вместо гидроксида кальция – гидроксид меди? Гидроксид калия? Объясните.

18. Какие соли аммония обратимо разлагаются при нагревании и последующем охлаждении? Приведите 2 примера и напишите уравнения реакций их разложения.

19. Как доказать, что карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ является солью аммония? Приведите уравнение реакции и опишите наблюдения.

20. Почему при реакции нитридов с кислотами аммиак не выделяется?

21. Напишите уравнения реакций получения NO тремя способами.

22. Избыток оксида азота (IV) прореагировал с раствором, содержащим в 1 л 1 моль гидроксида лития и 0,1 моль гидроксида кальция. Какие вещества находятся после этого в растворе? Напишите все возможные формулы веществ и одну из реакций их образования.

23. Напишите уравнения реакций получения NO_2 тремя способами.

24. Напишите уравнение реакции N_2O_5 с иодом.

25. Почему азотистая кислота слабая, а азотная – сильная?

26. Напишите уравнения химических реакций, соответствующие схеме:



27. Почему среди продуктов восстановления азотной кислоты отсутствует оксид азота (III) N_2O_3 ? А оксид азота (V) N_2O_5 ?

28. Почему при низких концентрациях азотной кислоты в результате ее восстановления образуется N^{-3} не в виде аммиака NH_3 , а в виде иона аммония NH_4^+ ?

29. Почему азотистая кислота – более сильный окислитель, чем азотная?

30. Попробуйте написать уравнение реакции смеси азотистоводородной и соляной кислот с золотом.

31. Для чего в автомобильной подушке безопасности, кроме азид натрия, содержится нитрат натрия и уголь?

32. Приведите пример реакции, в которой P (V) проявляет окислительные свойства.

33. Имеется водный раствор смеси фосфата натрия, гидрофосфата аммония, нитрата натрия. Какие реактивы надо добавить к этому раствору, чтобы: а) выделился газ; б) образовался осадок? Напишите уравнения реакций.

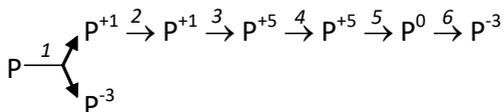
34. Напишите уравнение гидролиза трифосфорной кислоты до дифосфорной.

35. Как и почему изменяется сила кислоты при переходе от ортофосфорной кислоты к пиррофосфорной, трифосфорной?

36. Какая кислота сильнее – фосфористая или фосфорноватистая? Почему?

37. Напишите уравнения реакций фосфористой и фосфорноватистой кислот с избытком NaOH.

38. Расшифруйте схему превращений. Напишите соответствующие уравнения реакций.



Главная подгруппа IV группы

Свойства элементов

В этой подгруппе находятся самые важные элементы: углерод – основа всей органической жизни, и кремний – «монарх» царства минералов. Кремний – второй элемент по распространённости в земной коре (после кислорода).

Если углерод и кремний – безусловно, неметаллы, а олово и свинец – металлы, то германий занимает промежуточное положение. От углерода к свинцу (с уменьшением неметаллических свойств) уменьшается устойчивость отрицательной степени окисления (-4), уменьшается устойчивость высшей положительной степени окисления (+4), увеличивается устойчивость низкой положительной степени окисления, характерной для металлов (+2).

Радиус атома углерода существенно меньше атомных радиусов других элементов этой подгруппы (рис. 7.1). Лишь атомы углерода могут образовать устойчивую π -связь друг с другом, у кремния и тем более германия π -перекрывание неэффективно, да и прочность одинарной связи заметно меньше. Поэтому кремний, формально являясь аналогом углерода, практически неспособен к кратным связям $\text{Si}=\text{Si}$ и $\text{Si}=\text{Si}$.

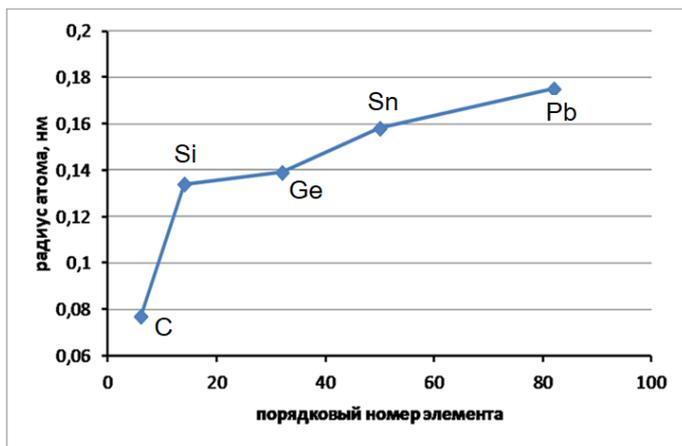


Рис. 7.1. Изменение атомных радиусов в главной подгруппе IV группы

Аллотропия углерода

Благодаря богатым валентным возможностям (4 неспаренных электрона в возбуждённом состоянии) и способности к эффективным π -связям **углерод** образует множество простых веществ. Их не два и даже не десять, а бесконечное число! Некоторые из них приходится объединять в семейства, потому что описывать каждое вещество отдельно невозможно. Углерод распространен в природе, и отдельные простые вещества, образуемые им (алмаз, графит) известны издавна. Тем не менее его не осознавали как химический элемент вплоть до конца XVIII в. – вероятно, как раз из-за многообразия, плохо поддающегося обобщению. Ведь среди простых веществ углерода – эталон прозрачности и эталон чёрного тела, супертвёрдый и супермягкий материал, диэлектрики и проводники. Сложно было догадаться, что они построены из одинаковых атомов.

Самая впечатляющая модификация углерода – **алмаз** (рис. 7.2). Люди впервые узнали об алмазе не менее 5 тысяч лет назад. Их красота явилась предпосылкой ювелирного использования алмазов. Самый большой алмаз – Куллинан (Звезда Африки) был добыт в 1905 г. и первоначально выброшен смотрителем, т. к. он решил, что алмаз не может быть таким большим (его масса составляла 3106 карат, т. е. более 620 г, размер $100 \times 65 \times 50$ мм). Чистые алмазы бесцветны и прозрачны, но примеси окрашивают их в самые разные цвета.

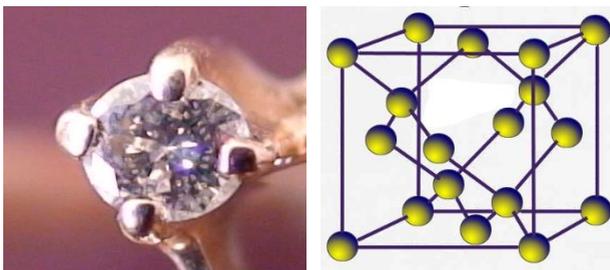


Рис. 7.2. Алмаз: внешний вид и кристаллическая решетка

Твердость обусловила промышленное применение алмаза. Почему алмаз такой твёрдый, что из него изготавливают резцы по металлу и стеклу, свёрла, шлифовальные поверхности? Потому что его атомная кристаллическая решётка очень прочная. Каждый атом углерода находится в симметричном тетраэдрическом окружении из четырёх соседних атомов. Связи между атомами короткие (углерод – элемент 2-го периода, и радиус у атома небольшой) и неполярные. Такую решётку не расшатает ни растворитель, ни умеренный нагрев. И в химических реакциях алмаз проявляет меньшую активность, чем остальные модификации: графит

загорается на воздухе при 580 – 680°C, а алмаз – только при 850 – 1000°C. Если нагревать алмаз без доступа воздуха, то лишь выше 1200 – 1500°C его решётка приобретает достаточную пластичность, чтобы начался медленный переход в графит – более устойчивое вещество.

Возможен и обратный переход, но для него необходимы высокие температуры и давления (2000°C, 60000 атм). Алмаз был впервые получен из графита в 1953 г. Эриком Лундбладом, инженером Всеобщей шведской электрической компании. Сейчас искусственные алмазы получают и другими путями: газофазным синтезом из смеси органических веществ с кислородом, кристаллизацией из раствора углерода в расплавленных карбонатах щелочных металлов и т. д. Объем производства – миллиарды карат в год.

В обычном алмазе элементарные тетраэдры объединены в кубический кристалл. Но известен еще гексагональный алмаз – **лонсдейлит** (рис. 7.3), превосходящий обычный алмаз по твёрдости в полтора раза. Он образуется из высокоориентированного графита при высоких давлениях и относительно низких температурах (около 1000 С). Лонсдейлит найден в метеоритах.

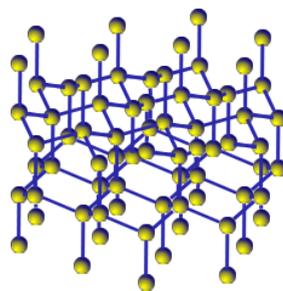


Рис. 7.3. Кристаллическая решётка лонсдейлита

Графит (рис. 7.4) – темно-серые кристаллы со слабым металлическим блеском. Это одно из самых мягких веществ. Кристаллическая решётка графита тоже атомная, но не пространственная, как у алмаза, а слоистая. Внутри слоя атомы связаны прочными ковалентными связями: каждый атом образует с тремя соседями две одинарных и одну двойную связь (на самом деле все связи одинаковы и имеют промежуточную кратность, как в бензоле, образуя единую π-систему во всем слое). Благодаря единой π-системе графит электропроводен в плоскости слоя (вдоль слоя электропроводность в 5000 раз больше, чем поперек). Это делает его распространённым материалом для электродов.

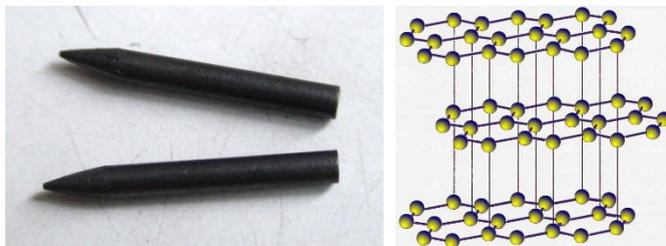


Рис. 7.4. Внешний вид и кристаллическая решетка графита

Между слоями химической связи нет, слои удерживаются только межмолекулярным взаимодействием. Если межатомное расстояние внутри слоя 0,142 нм и энергия связи 716 кДж/моль, то между слоями расстояние гораздо больше (0,335 нм), а энергия связи примерно в 40 раз меньше (17 кДж/моль). Из-за этой разницы для графита характерна значительная анизотропия – неодинаковость свойств по разным направлениям кристалла. Очевидно, что кристалл легче разрушить, оторвав кусок вдоль слоёв, чем поперек. Слабое взаимодействие между слоями графита приводит к легкому скольжению слоёв относительно друг друга, благодаря чему он используется в составе смазочных материалов. Лёгкое отшелушивание чешуек графита обуславливает его применение для изготовления грифелей карандашей.

Еще блоки из графита служат замедлителями нейтронов в реакторах атомных электростанций. Это применение не связано со свойствами графита как вещества, здесь важны свойства углеродных ядер. Подошел бы и алмаз, но это существенно снизило бы экономическую целесообразность – не только из-за большей стоимости алмазов, но и из-за трудности их обработки.

В 2004 г. А.К. Гейму и К.С. Новоселову удалось механическим последовательным расщеплением высокоориентированного графита получить **графен** – материал, состоящий из одного графитового слоя (рис. 7.5⁵).

Одномерная модификация углерода – **карбин** – получена в 1960 г. под руководством А.М. Сладкова при пропускании ацетилена в водно-аммиачный раствор соли Cu (II). Спустя 8 лет карбин обнаружили в природе (минерал чаоит). При обычных условиях карбин имеет полииновое строение (рис. 7.6), но при высоких давлениях и температурах переходит в поликумулен. Поликумулен также получается восстановлением полимерного спирта с помощью SnCl₂ в кислой среде.

Цвет карбина – от чёрного до белого, включая серебристо-серый и коричневый. Он сильно зависит от происхождения. Чаоит – кристаллический белый порошок – вероятно, образовался из графита при падении метеорита.

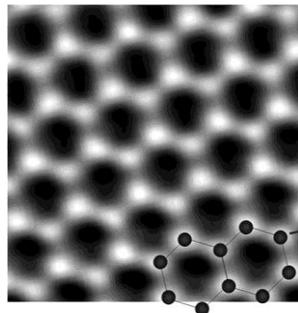


Рис. 7.5. Изображение графена в электронном микроскопе

⁵ https://www.researchgate.net/profile/Ki-Joon_jeon/publication/26876594/figure/fig1/AS:310028771840000@1450928027275/An-atomic-resolution-image-of-a-clean-and-structurally-perfect-synthesized-graphene.png



полиин



поликумулен

Рис. 7.6. Структура карбина

Если бы карбин был идеально одномерным, то обладал бы высокой электропроводностью, причём только в одном направлении. Но изгибы цепей и сшивки между ними приводят к тому, что карбин – полупроводник. Под действием света электропроводность карбина сильно увеличивается, и на этом основано первое практическое применение карбина – в фотоэлементах. Карбин нетоксичен и хорошо совместим с биологическими тканями, а потому нашел применение при изготовлении не отторгающихся прочных шовных нитей, протезов кровеносных сосудов, для покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов.

Фуллерены (открыты в 1985 г. при изучении масс-спектров паров графита), в отличие от алмаза, графита и карбина, имеют молекулярное строение. Молекулы фуллеренов напоминают мячик, самые простые и распространённые – футбольен C_{60} и регбен C_{70} (рис 7.7). Более сложные фуллерены при одинаковом составе могут иметь разную симметрию вследствие разного расположения пятиугольников и шестиугольников, фактически это изомеры (рис. 7.8). Обнаружены также незамкнутые фуллерены переменного диаметра – спириды (рис. 7.9).

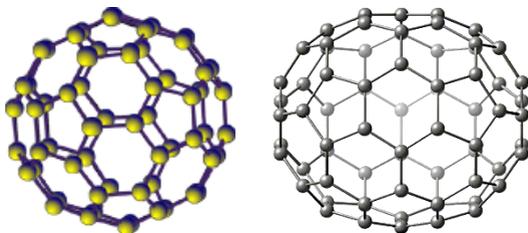


Рис. 7.7. Структура C_{60} и C_{70}

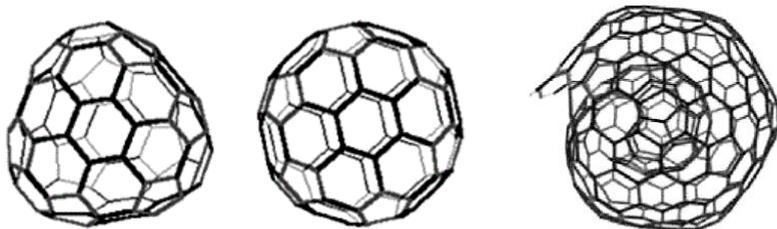


Рис. 7.8. Изомеры C_{84}

Рис. 7.9. Спириод C_{300}

Взаимодействие между молекулами фуллеренов слабое, поэтому в кристалле они вращаются вокруг своего центра. Но если понизить температуру до $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$, вращение прекратится. Плотность кристалла ($1,7\text{ г/см}^3$) вдвое меньше, чем алмаза ($3,51\text{ г/см}^3$, в полтора – чем графита ($2,27\text{ г/см}^3$). Это связано с тем, что «мячики» полые. Диаметр внутренней полости C_{60} составляет примерно $0,5\text{ нм}$. Внешний диаметр молекулы несколько больше: $0,71\text{ нм}$, ведь атомы углерода имеют ненулевой размер.

В отличие от простых веществ углерода с атомной кристаллической решеткой, фуллерены хорошо растворимы в неполярных растворителях (рис. 7.10). Но поскольку кристаллы фуллеренов построены из неполярных молекул, они нерастворимы в воде.



Рис. 7.10. Растворы C_{60} и C_{70} в бензоле

Некоторое количество фуллеренов всегда содержится в саже. Впрочем, из обычной сажи извлекать фуллерены нерентабельно, и для нужд науки и техники фуллерены синтезируют искусственным путём. Большинство способов связаны с конденсацией испарённого графита. Впервые фуллерены получили при лазерном облучении твердого графита. Но в сконденсированных парах было очень мало фуллеренов, буквально следы. Позже была разработана методика синтеза фуллеренов в электрической дуге, зажигаемой между графитовыми электродами в инертной атмосфере при низких давлениях, и стоимость C_{60} удалось понизить в 1000 раз. В последнее время внимание привлекает новый метод получения фуллеренов – сжигание углеводородов в специальных условиях. Такие фуллерены обходятся ещё дешевле. Но беда всех методов в том, что образуется не 100% фуллеренов, а сажеподобная смесь разных продуктов. Приходится извлекать из нее фуллерены, переводя их в раствор, отделять раствор от нерастворившейся массы, а потом разделять разные фуллерены с помощью жидкостной хроматографии.

Углеродные **нанотрубки** были открыты в 1991 г. Название полностью отражает суть: это очень маленькие трубочки из графеновой сетки, которая может быть свёрнута под разными углами (рис. 7.11), с закруглениями на концах, напоминающими половинку фуллерена. Угол ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки определяет не только красоту структурного узора, но и свойства нанотрубки – например, электрические. В зависимости от того, под каким углом свёрнута сетка, нанотрубка приобретает металлическую проводимость или полупроводниковые свойства.

Нанотрубки бывают однослойные и многослойные (рис. 7.12). Разрезав нанотрубку, иногда можно обнаружить, что она является своеобразной «матрёшкой»: внутри широкого графенового цилиндра находится цилиндр меньшего диаметра, а внутри него порой ещё один... Другая разновидность, нанотрубка переменного радиуса, напоминает спиральный рулончик («свиток»). Расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как между слоями в кристаллическом графите. Внутренний диаметр однослойных нанотрубок составляет от 0,4 нм до нескольких нм, а максимальная длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон – по атомным масштабам это очень много.

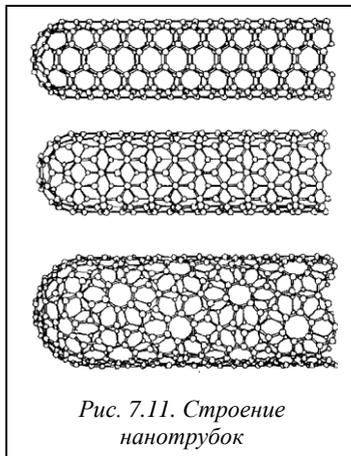


Рис. 7.11. Структура нанотрубок

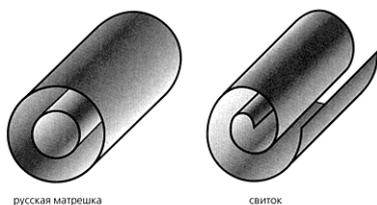


Рис. 7.12. Схема двуслойной нанотрубки и нанотрубки переменного радиуса

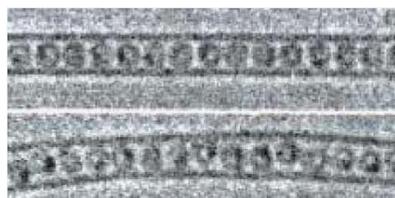


Рис. 7.13. Изображения пиподов в электронном микроскопе⁶

Внутри трубок могут влезать не только трубки меньшего диаметра, но и другие вещества. Например, комбинации фуллеренов и нанотрубок под названием **пиподы** представляют собой этикие «стручки с горошинами» (рис. 7.13). Для образования пипода подойдет не любая нанотрубка. Ее диаметр должен быть не слишком мал – понятно, почему: шарики просто не поместятся внутрь чересчур узкой трубки. Но он не может быть и слишком велик: шарик должен висеть ровно посередине между стенками, чтобы взаимодействие с ними удерживало его в равновесии; если фуллерен получает возможность смещаться с оси нанотрубки, то равновесие нарушается, и он прилипает к стенке.

В кристаллах нанотрубки обычно образуют сростки (пучки), связанные ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Нанотрубки вместе с фуллеренами образуются в некотором количестве при кристаллизации углерода из паров, и причины их появления одинаковы – это дефекты формирующейся структуры графита.

⁶ <http://teachmen.csu.ru/others/Laboratory/Belenkov/belpic22.jpg>

Нанотрубки легкие и выдерживают колоссальное механическое напряжение. Они прочнее, чем сталь. Их можно применять, например, для изготовления пуленепробиваемых жилетов, бамперов автомобилей. Благодаря крайне малому диаметру и хорошей проводимости нанотрубки перспективно использовать как иглу сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа (обычно используется остро заточенная вольфрамовая игла, но никакая заточка не позволит достичь диаметра иглы в несколько атомов). На основе нанотрубок созданы также микроскопические весы. Частота колебаний нанотрубки (определяемая с помощью спектроскопии) больше частоты колебаний нанотрубки с грузом. Были успешно проведены опыты по взвешиванию «грузиков» массой 10^{-15} г. Это лишь некоторые из возможных применений нанотрубок.

Астралены можно представить как циклонанотрубки. Атомы углерода в астраленах образуют тороидальные или полиэдральные структуры размером 80 – 150 нм (рис. 7.14). Их добавляют в бетон, чтобы повысить его прочность.



Рис. 7.14. Молекула астралена

Можно продолжать этот перечень, но нельзя объять необъятное. Стоит остановиться ещё на аморфных формах углерода. Это сажа, уголь, стеклоуглерод (рис. 7.15). Их структура состоит из более или менее случайно организованных атомов углерода различной гибридизации.

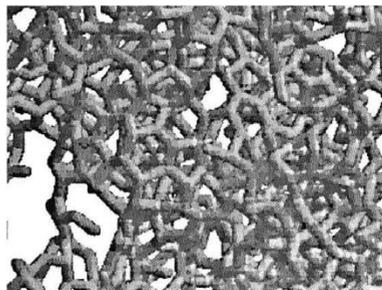


Рис. 7.15. Структура стеклоуглерода («Activated Carbon»)

Из всех модификаций углерода наиболее устойчив при обычных условиях графит. При нагревании примерно до 3500°C графит переходит в пар. Жидкий углерод можно получить лишь под давлением.

Строение и физические свойства других простых веществ элементов главной подгруппы IV группы

Кремний имеет атомную кристаллическую решётку, подобную решётке алмаза. Но атомы кремния больше, связи длиннее, и решётка менее прочная. Потенциал ионизации кремния меньше, и, в отличие от алмаза, кремний – полупроводник, на этом основано его широкое использование в электронике. Кристаллический кремний – тугоплавкие ($T_{\text{пл}} = 1420^{\circ}\text{C}$) темно-серые кристаллы (рис. 7.16).

Получают кремний из песка (кварца) восстановлением углём в электропечах при 1800°C.

Германий – серебристо-белое вещество, внешне похожее на металл, но имеет алмазоподобную кристаллическую решётку и является, как и кремний, полупроводником (однако с меньшей шириной запрещённой зоны: у Si 1,12 эВ, у Ge 0,66 эВ). Температура плавления германия 945°C.



Рис. 7.16. Кремний

Хорошо известны две аллотропные модификации **олова**. Серое олово (α -форма) существует при температуре ниже 13,2°C, имеет алмазоподобную структуру, проявляет полупроводниковые свойства. Это очень хрупкое вещество с плотностью 5,846 г/см³. Белое олово (β -форма) устойчиво выше 13,2°C. Это типичный металл серебристо-белого цвета (рис. 7.17), хорошо проводит тепло и электрический ток, пластично, плотность 7,295 г/см³. При 232°C олово плавится.

При переходе β -формы в α -форму значительно (на 25%) увеличивается удельный объем металла, который при этом рассыпается в порошок. Белое олово может переохлаждаться и существовать при температуре ниже 13,2°C. Однако его состояние при этих условиях неустойчиво, поэтому механические повреждения, резкое сотрясение и т. п. могут вызвать мгновенный переход в α -форму. Это явление, получившее название «оловянная чума», стало одной из причин гибели антарктической экспедиции Скотта в 1912 г. Швы баков, в которых находилось жидкое топливо, были спаяны оловом, которое при низкой температуре перешло в «серое олово». В результате все участники экспедиции погибли от холода и истощения.



Рис. 7.17. Белое олово

Свинец – темно-серый металл, более активный, чем олово, и довольно мягкий (рис. 7.18). Плавится при 327°C. Свинец применяют для

изготовления пуль, типографского шрифта, пластин аккумуляторов, а также для защиты от ионизирующего излучения.

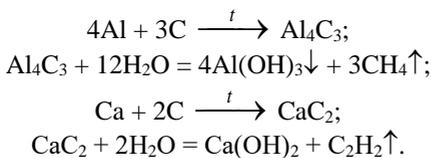


Рис. 7.18. Свинцовая пластина и образцы свинца, полученные кристаллизацией расплава на воздухе (окраска обусловлена поверхностным окислением)

Изменение типа связи в кристалле от ковалентной к металлической сопровождается понижением твёрдости. Германий твёрд и хрупок, белое олово не слишком твёрдо и очень пластично: его можно прокатывать в тонкие листы, а свинец можно резать ножом и царапать ногтем.

Окислительные свойства простых веществ

Углерод и кремний являются окислителями в реакциях с активными металлами. При этом углерод образует карбиды двух типов: истинные карбиды с анионами C^{4-} и ацетилениды (содержат анион $C\equiv C^{2-}$). При гидролизе первых выделяется метан, вторые при взаимодействии с водой образуют ацетилен.



Взаимодействие графита и фуллеренов с металлами имеет свои особенности. Слои графита ведут себя в химических реакциях как гигантские молекулы. При взаимодействии графита со щелочными металлами получают соединения графита медно-красного цвета, в которых слои играют роль анионов. Такие вещества называются **графитидами**, например, графитид калия KC_8 (рис. 7.19). В графитидах π -связи внутри слоя сохраняются,

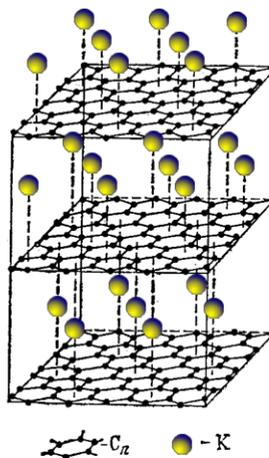


Рис. 7.19. Графитид калия KC_8

а электронная плотность возрастает по сравнению с графитом: ведь слой несёт отрицательный заряд. Поэтому они – прекрасные проводники. По той же причине они крайне «неравнодушны» к окислителям: так, графитиды самовоспламеняются на воздухе.

Графитиды легко взаимодействуют и с другими окислителями: пероксидом водорода, перманганатом калия, триоксидом хрома в присутствии серной или азотной кислот. В окисленном графите между слоями расположены молекулы кислот или их фрагменты. При его нагревании происходит вспенивание: благодаря резкому выделению газообразных продуктов разложения кислот внутри графитовых слоев развивается давление до нескольких тысяч атмосфер, разрывающее их. Межслойное расстояние увеличивается примерно в 300 раз. Образуется **пенографит** (рис. 7.20, 7.21) – мелкодисперсный углерод с очень низкой плотностью (менее 0,01 г/см³). Кубометр пенографита всего на 300 г тяжелее кубометра воздуха.



Рис. 7.20. Пенографит

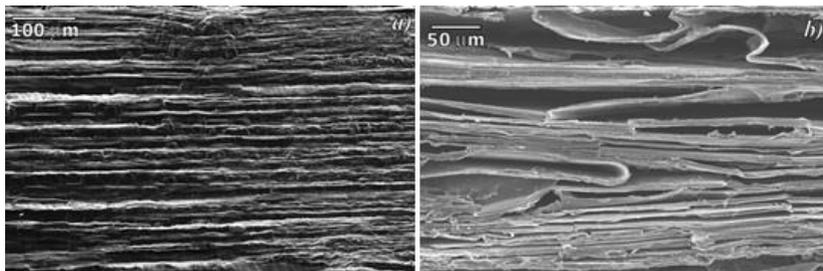


Рис. 7.21. Изображения графита (слева) и пенографита (справа) в сканирующем электронном микроскопе⁷

Пенографит легко прессуется, из него можно даже руками лепить «снежки». Разработан метод получения углеродных изделий низкой плотности из пенографита горячим прессованием. Произведенные таким способом прокладки, сальники, графитовая фольга широко используются в машиностроении, добывающей промышленности, строительстве. А свойство окисленных графитидов вспениваться при нагревании до 120 – 150 °С нашло применение в противопожарных материалах. Такой огнезащитой можно покрыть, например, кабель. Слой покрытия в доли миллиметра при нагревании расширяется в десятки раз, горючая оболочка кабеля оказывается в несгораемой «шубе» с низкой теплопроводностью и высокой термостойкостью.

⁷ I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A.V. Kerpman, S.G. Ionov, A.N. Seleznev, G. Van Tendeloo, V.V. Avdeev. Carbon 47 (2009) 263 – 270.

Фуллерен C_{60} при действии сильных восстановителей, таких как щелочные металлы, может принимать до шести электронов, образуя анион C_{60}^{6-} (с небольшим количеством щелочного металла C_{60}^{3-}). Получаются фуллериды – солеобразные вещества, имеющие ионную кристаллическую решётку. Катионы металла размещаются в пустотах решетки из фуллерид-анионов (рис. 7.22).

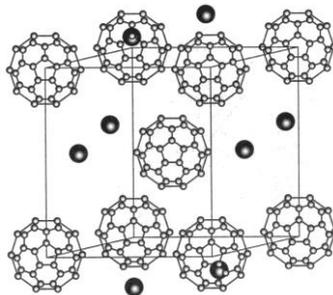


Рис. 7.22. Фуллерид K_6C_{60}

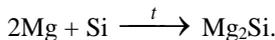
Фуллериды – материалы с металлической проводимостью, которые при низких температурах становятся сверхпроводниками. Соединение $RbC_{52}C_{60}$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 33 К. Это рекордное значение для молекулярных сверхпроводников.

В реакции углерода с кремнием, протекающей при очень высокой температуре, образуется карборунд SiC. Карборунд имеет атомную кристаллическую решётку, подобную алмазу, тугоплавко ($T_{пл}$ 2830 °С), химически стоек. По твёрдости он занимает третье место после алмаза и боразона BN, применяется как абразивный и огнеупорный материал. Является полупроводником.

В карбидах металлов побочных подгрупп (TiC, Fe₃C) атомы углерода занимают пустоты в кристаллической решётке металла. Эти карбиды тверды, тугоплавки, обладают металлической электропроводностью. Карбид железа Fe₃C (цементит) обуславливает большинство ценных свойств чугунов и сталей. Сплав из карбидов 20 % HfC и 80 % TaC – самое тугоплавкое вещество из всех известных ($T_{пл.} = 4400^\circ\text{C}$).

В реакции с водородом углерод также является окислителем. Реакция обратима, протекает в электрической дуге, и в ней образуется метан с примесью других гомологов.

Кремний менее активен как окислитель, чем углерод, для реакций даже с типичными металлами требуется сильное нагревание. В них образуются силициды:

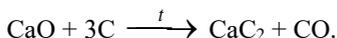
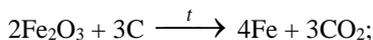


С водородом кремний не взаимодействует, силаны получают косвенным путем (гидролизом силицидов).

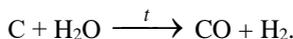
Олово и свинец не проявляют окислительных свойств.

Восстановительные свойства простых веществ

Углерод проявляет восстановительные свойства в реакциях с фтором (с другими галогенами не реагирует), кислородом, азотом (получается дициан $(CN)_2$), серой, а также со сложными веществами (например, оксидами):



Реакции протекают при нагревании. Углерод используют как восстановитель в металлургии. Пропускание водяных паров через раскаленный уголь раньше использовалось для получения смеси CO и H_2 (генераторный или водяной газ, современное название синтез-газ):



И снова графит и фуллерены проявляют особенности, связанные со строением. Если алмаз окисляется фтором сразу до CF_4 , то из графита вначале получается фторид графита CF – **бесцветное инертное вещество** (рис. 7.23). При этом графитовый слой перестает быть плоским, система сопряженных π -связей разрушается. Поэтому данное соединение очень плохо проводит ток (является **диэлектриком**). Возможно дальнейшее фторирование CF с разрушением структуры.

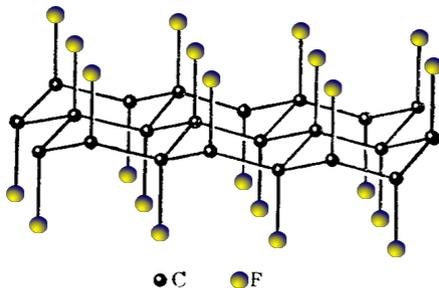


Рис. 7.23. Фторид графита CF

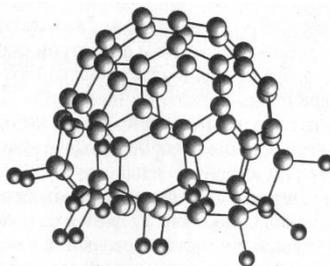


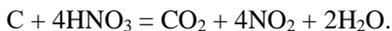
Рис. 7.24. $C_{60}F_{18}$

К фуллеренам фтор присоединяется последовательно по двойным связям. По каждой размыкающейся двойной связи присоединяются два атома, поэтому их число в молекуле продукта всегда чётное. Сферическая молекула деформируется (рис. 7.24). Вариация мест присоединения приводит к существованию большого количества изомерных продуктов. $C_{60}F_{60}$ – не предел, фуллерен можно фторировать и дальше, при этом его углеродный каркас частично разрушается и окончательно перестает напоминать сферу.

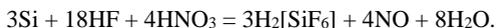
Кремний, в отличие от углерода, реагирует также с хлором и бромом (при нагревании) и с концентрированными растворами щелочей:



Концентрированные кислоты-окислители окисляют углерод, но кремний пассивируют:



Кремний растворяется в смеси азотной и фтороводородной кислоты за счёт суммарного действия двух факторов – окислительного и комплексообразовательного:

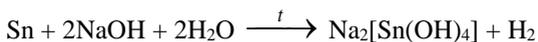


С другими кислотами кремний не взаимодействует.

Германий и олово при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой окисляются до $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. С разбавленными кислотами германий не взаимодействует (он стоит правее водорода в электрохимическом ряду напряжений, $E^\circ = 0,255 \text{ В}$).

Олово и свинец способны реагировать с кислотами-неокислителями с образованием солей Э (II) ($E^\circ = -0,104 \text{ В}$ и $-0,125 \text{ В}$ соответственно). Процесс растворения происходит медленно. На свинец разбавленные серная и соляная кислоты почти не действуют, это связано с малой растворимостью сульфата и хлорида свинца (II).

Олово реагирует с кислородом, галогенами, серой, образуя соединения Sn (IV), свинец с теми же реагентами даёт производные Pb (II). При нагревании олово и свинец взаимодействуют с растворами щелочей, например:



(также образуется $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$).

Образование окрашенных осадков солей свинца (желтый PbI_2 , черный PbS , желтый PbCrO_4) используется в химическом анализе.

Водородные соединения

Т. к. элементы этой подгруппы имеют небольшие значения электроотрицательности, они неспособны образовывать в соединениях водородную связь. От углеводородов к силанам и далее падает устойчивость (уменьшается энергия связи) и уменьшается многообразие. Силаны $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, германы (до Ge_9H_{20}) и станныны (SnH_4 , Sn_2H_6) термически нестойки – при нагревании распадаются на простые вещества. Герман легко разлагается при пропускании через нагретую стеклянную трубку, давая «зеркало» металла; станнын медленно разлагается уже при комнатной температуре. Пломбан нестабилен.

Дисилан Si_2H_6 и более тяжёлые гомологи самовоспламеняются на воздухе (при этом обычно поджигая силан SiH_4 , выделяясь наряду с ним при гидролизе силицидов), углеводороды же требуется поджигать.

Водородные соединения данной подгруппы не проявляют ни кислотных свойств (из-за малой полярности связи), ни основных (из-за отсутствия неподелённых электронных пар).

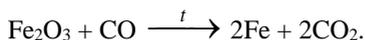
Оксиды углерода, угольная кислота, карбонаты

Углерод образует два оксида: CO (несолеобразующий) и CO_2 (кислотный). Оба они – газы без цвета и запаха, плохо растворимые в воде.

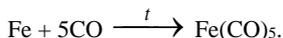
Угарный газ CO имеет двухатомную молекулу, изоэлектронную молекуле азота N_2 . Связь в молекуле CO тройная, как в азоте (две связи образованы по обменному механизму, третья по донорно-акцепторному). Поэтому молекула очень прочная, и монооксид углерода малоактивен. Из такого строения также следует слабое межмолекулярное взаимодействие, температуры плавления и кипения CO (-205°C и -192°C) близки к аналогичным значениям для N_2 (-210°C и -196°C).

Несмотря на свою сравнительную инертность, угарный газ крайне ядовит. Отравление наступает незаметно и сопровождается головокружением и головной болью. Причина отравления – образование очень прочного комплексного соединения CO с железом гемоглобина, из-за чего кровь утрачивает способность переносить кислород.

CO – неплохой восстановитель при высоких температурах. На воздухе горит синим пламенем. Восстанавливает многие металлы из оксидов, что используется в металлургии:



С многими переходными металлами CO образует летучие **карбонилы**, что используется при очистке металлов (так, железо переводят в карбонил, отгоняют, а затем разлагают карбонил, примеси же остаются):



Карбонил железа – светло-жёлтая жидкость, карбонил никеля – бесцветная жидкость, карбонил кобальта – оранжевые кристаллы, карбонил марганца – золотисто-жёлтые кристаллы.

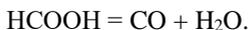
В карбонилах атомы металла находятся в степени окисления 0. Устойчивы карбонилы с 18 электронами на валентной оболочке металла. Например, у железа 6 *d*-электронов, 2 *s*-электрона и 5 электронных пар от молекулы CO , в сумме 18



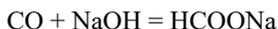
Рис. 7.25.
CO горит

электронов. У кобальта 7 *d*-электронов, 2 *s*-электрона, и до 18 не хватает 9 электронов. Атом кобальта получает 4 электронные пары от молекул CO, а последний электрон приобретает в ковалентной связи с таким же атомом кобальта. Таким образом, формула карбонила кобальта – Co₂(CO)₈.

CO получают неполным окислением углерода и углеродсодержащих соединений, конверсией метана и обезвоживанием муравьиной кислоты (в присутствии H₂SO₄):



Данная реакция, а также способность CO образовывать формиат натрия при взаимодействии с гидроксидом натрия под давлением



вызывает справедливые возражения против классификации CO как несоединяющегося оксида. Тем не менее авторы учебников продолжают отказывать ему в кислотных свойствах.

CO₂ носит название **углекислый газ**, связанное с тем, что при растворении в воде (малорастворим!) образует угольную кислоту:

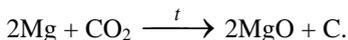


Это свойство используется для получения газированной воды.

Если охлаждать углекислый газ при нормальном давлении, он затвердевает при –78,5°C, минуя жидкое состояние («сухой лёд»). CO₂ становится жидким только при повышенном давлении – именно в таком состоянии он находится в углекислотных огнетушителях.

Углекислый газ, являясь продуктом жизнедеятельности растений и животных, постоянно присутствует в атмосфере и в организме. Однако при концентрации выше 4 % он вызывает болезненные явления, а выше 10 % – удушье.

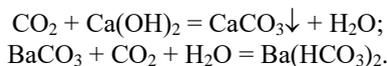
Химически CO₂ малоактивен. Углерод имеет в CO₂ высшую степень окисления, однако этот оксид проявляет окислительные свойства крайне редко и неохотно. Он взаимодействует как окислитель только с наиболее активными металлами, образующими достаточно устойчивые оксиды:



Качественная реакция на углекислый газ – образование характерных белых осадков при пропускании в известковую или баритовую воду (рис. 7.26), постепенно растворяющихся в его избытке:



Рис. 7.26. Пропускание углекислого газа через известковую воду



Получение CO_2 :

1) Окисление углерода и углеродсодержащих веществ. CO_2 – конечный продукт дыхания растений и животных, процессов горения, гниения, брожения.

2) Взаимодействие карбонатов с сильными кислотами.

3) Термическое разложение карбонатов.

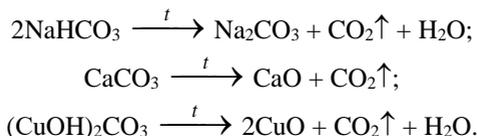
Угольная кислота очень слабая ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$). Из-за слабости угольной кислоты почти любая кислота (даже уксусная) вытесняет CO_2 из карбонатов и гидрокарбонатов, по этой же причине растворы как карбонатов, так и гидрокарбонатов имеют щелочную среду.

Почему при подкислении растворов карбонатов не образуется молекулярная форма угольной кислоты, а выделяется углекислый газ? На самом деле молекулярная форма тоже образуется, но она неустойчива: константа равновесия между CO_2 и H_2CO_3 всего $3,4 \cdot 10^{-3}$. Вспомните курс органической химии: две OH -группы при одном атоме углерода склонны отщеплять воду и превращаться в группу $\text{C}=\text{O}$. Именно это и происходит с угольной кислотой. Молекула могла бы стабилизироваться за счет присутствия электроотрицательного атома кислорода, не связанного с водородом, но ситуация усугубляется малой растворимостью CO_2 , уходящего из сферы реакции, что сдвигает равновесие в сторону углекислого газа.

Карбонаты натрия (сода кристаллическая $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сода кальцинированная Na_2CO_3 , сода питьевая NaHCO_3) и калия (поташ K_2CO_3) применяются при изготовлении стекла, мыла; в быту используются как моющие средства. В кондитерской промышленности в качестве разрыхлителя используют гидрокарбонат аммония. Карбонат кальция CaCO_3 встречается в природе в виде мрамора, известняка, мела, жемчуга и др. Малахит – основной карбонат меди – известен как поделочный камень.

Если природные воды протекают в известковых породах, они частично растворяют карбонаты. В пещерах вода часто сочится или капает сверху, в процессе испаряясь, и карбонаты кальция и магния выделяются в твердом виде, образуя сталактиты, растущие сверху, и сталагмиты – снизу.

При нагревании карбонаты разлагаются (кроме средних карбонатов щелочных металлов):



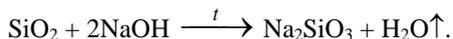
Оксид кремния, кремниевые кислоты, силикаты

Единственный устойчивый оксид кремния – SiO_2 , имеющий множество кристаллических модификаций и лежащий в основе огромного количества минералов (например, кварц, аметист, опал, агат, халцедон, цитрин... рис. 7.27). Все они твердые, тугоплавкие ($T_{\text{пл}} = 1420^\circ\text{C}$), нерастворимые в воде из-за прочной атомной кристаллической решётки. Каждый атом Si связан с четырьмя атомами O, симметрично расположенными вокруг него по углам тетраэдра. Тетраэдры « SiO_4 » соединены с соседними тетраэдрами всеми четырьмя атомами O в трехмерную решётку.



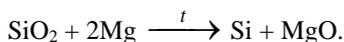
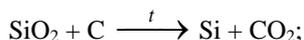
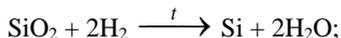
Рис. 7.27. Кварц, аметист, опал, агат, халцедон, цитрин

По этой же причине оксид кремния химически очень инертен. Его кислотные свойства реализуются только при очень высоких температурах, при сплавлении его с реагентами щелочной природы.



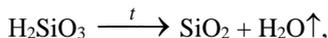
SiO_2 не реагирует с кислотами, за исключением плавиковой. Но это не кислотно-основное взаимодействие, а реакция комплексообразования (она обсуждалась при рассмотрении свойств HF).

Окислительные свойства оксида кремния очень слабы. Он взаимодействует только с сильными восстановителями и только при жёстких условиях (нагревание более чем до 1000°C).



Поскольку SiO_2 не реагирует с водой, **кремниевые кислоты** получают подкислением растворов силикатов. Простейшая кремниевая кислота – ортокремниевая H_4SiO_4 – фактически гидроксид кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$. Это растворимая в воде форма, но она быстро претерпевает конденсацию и превращается в нерастворимые желеобразные полимерные кислоты $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7.28, 7.29). Их состав принято выражать формулой H_2SiO_3 (мета­кремниевая кислота). Так схватывается силикатный клей (раствор силиката натрия поглощает CO_2 из воздуха, происходит выделение орто­кремниевой кислоты и её полимеризация).

Кремниевые кислоты – крайне слабые (даже слабее угольной, для мета­кремниевой кислоты $K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$). Кроме того, из-за нерастворимости они химически инертны и не реагируют с растворами оснований. Их кислотные свойства проявляются лишь при нагревании с основными реагентами. Однако при нагревании происходит дегидратация кремниевых кислот:



поэтому в реакции с основными реагентами при сплавлении вступает скорее оксид кремния, чем соответствующие кислоты.

Аккуратная дегидратация кремниевых кислот приводит к образованию силикагеля – аморфной модификации SiO_2 с пористой структурой. Его применяют в качестве адсорбента, для осушки и очистки газов.

Силикаты – твёрдые вещества. Они нерастворимы в воде, за исключением силикатов щелочных металлов. Свойства силикатов определяются их структурой. Основа кремнекислородных анионов – тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, которые могут соединяться друг с другом вершинами, рёбрами или гранями (через атомы кислорода).

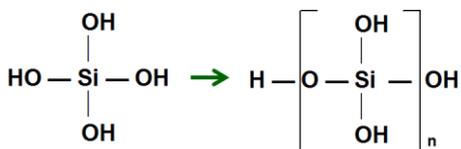


Рис. 7.28. Схема перехода ортокремниевой кислоты в мета­кремниевую



Рис. 7.29 Золь, образующийся при переходе ортокремниевой кислоты в мета­кремниевую (слева) и желе мета­кремниевой кислоты (справа)

Островные силикаты содержат изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ или их сочетания конечных размеров (сдвоенные тетраэдры, кольца и т. п.) (рис. 7.30). При небольших анионах они бывают растворимы в воде (например, ортосиликат натрия), но и нерастворимые отличаются от силикатов с большими и бесконечными анионами сравнительно повышенной химической активностью. Так, оливин (рис. 7.31) – ортосиликат магния-железа $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ – легко разлагается кислотами с выделением SiO_2 .

Структура цепочечных силикатов состоит из бесконечных цепей тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Цепочечным силикатом является метасиликат натрия (рис. 7.32). Он растворим, однако растворение происходит в заметной степени только при кипячении, анион в процессе разрушается, дробясь на более мелкие фрагменты и гидролизуясь. Уникальный и очень красивый минерал чароит, единственное месторождение которого на р. Чара, также цепочечный.

К ленточным силикатам относится, в частности, тремолит-асбест. Хризотил-асбест является представителем слоистых (или листовых) силикатов, в структуре которых существуют бесконечные сетки, построенные из сочленённых тетраэдров $[\text{SiO}_4]$.

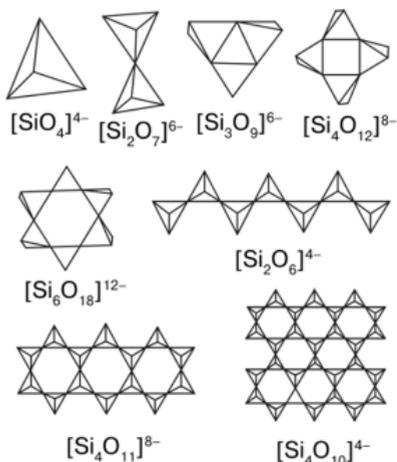


Рис. 7.30. Структура силикатов:
 1 – 5 – островные (3 – 5 – кольцевые),
 6 – цепочечные, 7 – ленточные,
 8 – слоистые



Рис. 7.31. Оливин, чароит, тремолит-асбест, хризотил-асбест

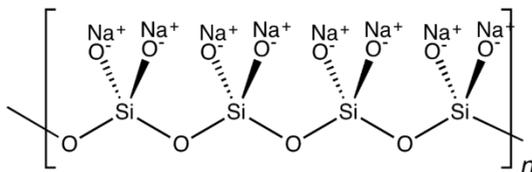


Рис. 7.32. Структура метасиликата натрия

В природе также широко распространены **алюмосиликаты**, в которых часть атомов кремния в тетраэдрах заменена на атомы алюминия. Например, полевые шпаты – очень распространенные минералы в земной коре. Структура представляет каркас соединенных углами тетраэдров $(Al, Si)_4O_4$ с каналами, занятыми ионами щелочных металлов. Представитель полевых шпатов – амазонит $K[AlSi_3O_8]$. Слюды $(K, Na)(Al, Mg, Fe, Li)_3(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2$ – слоистые алюмосиликаты, они легко раскалываются на тонкие пластинки (рис. 7.33).



Рис. 7.33. Амазонит (слева) и слюды (справа)

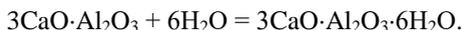
Алюмосиликаты с широкими каналами в структуре называются **цеолитами**. Они используются в качестве адсорбентов (чему способствует высокопористая структура) и ионообменников (легко обменивают содержащийся в них ион Na^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+} , уменьшая жёсткость воды), молекулярных сит (определенный размер каналов позволяет «просеивать» посторонние вещества) и носителей для катализаторов (благодаря высокой удельной поверхности). Природные цеолиты не всегда устраивают промышленность, и синтезируется большой ассортимент искусственных цеолитов.

Целая отрасль – силикатная промышленность – занимается изготовлением искусственных силикатных материалов. **Стекло** – прозрачный аморфный сплав силикатов. Состав обычного оконного стекла примерно выражается формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. В нём также содержится немного MgO и K_2O . Стекло делают в основном из песка, соды и известняка, добавляя немного калийной селитры KNO_3 и магнезита $MgCO_3$. Варка стекла происходит при температуре около $1000^\circ C$, при этом карбонаты и нитрат разлагаются с образованием оксидов, которые реагируют с SiO_2 , а газы, получающиеся при разложении, удаляются в более горячей части

печи (1600°C). Далее массу охлаждают до 1200 – 1300° – при такой температуре из стекла удобно формовать изделия.

Для получения цветного стекла в массу вводят добавки оксидов металлов. Оксид кобальта придает стеклу синий цвет, оксиды меди (II) и хрома (III) – зелёный, оксид железа (III) – от жёлто-зелёного до коричневого. Если часть соды заменить поташом K_2CO_3 , а часть оксида кремния – оксидом бора, то получится тугоплавкое стекло. Непрозрачность стеклу придают добавки фторида кальция и криолита Na_3AlF_6 .

Основа бетона – **цемент** с разными наполнителями. Цемент производят из глины (основной ее компонент – каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), известняка, песка, золы и щебня. При 1200 – 1300°C каолин и известняк разлагаются на оксиды, из смеси удаляется углекислый газ и вода в виде пара. Когда цемент замешивают с водой и наполнителями, получается цементный раствор, в котором постепенно происходит схватывание за счет гидратации оксидов:

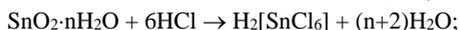
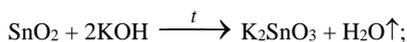
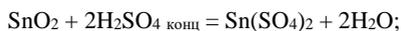


Основное сырьё для производства **керамики** – тоже глина. Ее измельчают, смешивают с добавками, формуют, сушат, а затем обжигают при 900°C. Раньше керамические изделия использовались только как посуда. Сейчас керамика широко применяется как материал в промышленности, строительстве, искусстве, медицине. Разновидностями керамики являются кирпич, черепица, облицовочная плитка. Изделия из тонкой белой глины называются фарфором, из белой глины с примесями кварцевого песка – фаянсом.

Оксиды и гидроксиды олова и свинца

Оксиды и гидроксиды олова и свинца амфотерны. От олова к свинцу растут основные свойства, от степени окисления +2 к +4 – кислотные.

Гидроксиды олова $SnO_2 \cdot nH_2O$ (оловянная кислота) и $Sn(OH)_2$ получают соответственно действием кислот на станнаты (IV) и оснований на соли олова (II). Они белого цвета, нерастворимы в воде. SnO и $Sn(OH)_2$ легко растворяются в кислотах и щелочах. Оловянная кислота и SnO_2 также реагируют с кислотами и щелочами, но SnO_2 – с затруднениями:



Гидроксиды олова и SnO_2 белые, SnO чёрного цвета.

Гидроксид свинца (II) – белое нерастворимое вещество, $K^b_2 = 3 \cdot 10^{-8}$ (сравните с гидроксидом олова (II): $K^b_2 = 1,3 \cdot 10^{-12}$).

Соединения свинца находят применение в качестве основы красок. Однажды на греческом судне, которое в I веке н. э. везло груз свинцовых белил $(PbOH)_2CO_3$ в Александрию, случился сильный пожар. Пожар потушили, но купец, которому предназначался груз, остался недоволен: вместо белил он получил нечто ярко-оранжевое! На самом деле никто не был виноват. При нагревании свинцовые белила теряют воду и углекислый газ и превращаются сначала в желтый глёт, а выше $500^\circ C$, реагируя с кислородом воздуха – в оранжевый сурик (рис. 7.34).



Рис. 7.34. Свинцовые белила $(PbOH)_2CO_3$ и оксиды свинца: жёлтый PbO (глёт), оранжевый PbO (массикот), оранжевый Pb_3O_4 (сурик)

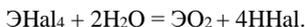
Оксид свинца (IV) PbO_2 – коричневое вещество, обладает сильными окислительными свойствами, на уровне перманганата.

Галогениды

Тетрагалогениды элементов главной подгруппы IV группы образуются при взаимодействии простых веществ с избытком галогена. Для углерода такая реакция возможна только со фтором, поэтому остальные CX_4 получают косвенным путем (например, CCl_4 можно получить глубоким хлорированием метана). Смешанные хлорфториды углерода (типа CF_2Cl_2) используются в качестве хладагентов.

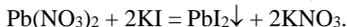
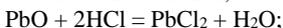
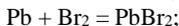
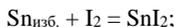
Межмолекулярное взаимодействие увеличивается с увеличением длины связи Э–Hal. Фториды углерода, кремния, германия являются газами. Тетрахлориды и тетрабромид кремния – жидкости, остальные галогениды – твёрдые вещества.

Тетрахлориды, тетрабромиды и тетраиодиды всех элементов этой подгруппы, кроме углерода, гидролизуются:



CCl_4 , имея компактную молекулу и хорошее экранирование центрального атома атомами галогена, не взаимодействует с водой даже при температуре кипения.

Дигалогениды для углерода являются неустойчивой формой, они могут быть зафиксированы как промежуточные частицы в реакциях (карбены). Для германия и кремния образование дигалогенидов возможно в результате высокотемпературного сопропорционирования тетрагалогенидов и простых веществ. Дигалогениды олова могут получаться в результате взаимодействия простых веществ при избытке металлического олова. Дигалогениды свинца образуются как при взаимодействии простых веществ, так и при взаимодействии водных растворов галогеноводородных кислот с оксидом свинца (II) (а также гидроксидом или карбонатом). Кроме того, дигалогениды можно получить обменными реакциями растворимых солей свинца (II) (нитрата или ацетата) с растворенными галогенидами (хлоридами, бромидами, иодидами).



Образование характерных осадков дигалогенидов свинца – качественная реакция на галогенид-ионы (обсуждалась при рассмотрении галогеноводородных кислот).

Циан и родан

Циан (точнее, дициан) – бесцветный ядовитый газ с запахом горького миндаля. По химическим свойствам он напоминает хлор: в частности, образует двухатомную молекулу, соединяется с водородом в электрической дуге с образованием циановодорода (синильной кислоты) HCN , соли которой схожи с галогенидами:



HCN – при нормальных условиях бесцветная летучая жидкость ($T_{\text{кип}} 26,5^\circ\text{C}$) с запахом горького миндаля. Очень ядовита. Хорошо растворима в воде, является очень слабой кислотой, слабее угольной по 1-й ступени ($K = 7,9 \cdot 10^{-10}$). Цианид калия KCN – ядовитые бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При добавлении раствора соли серебра выпадает белый творожистый осадок AgCN .

Родан $(\text{SCN})_2$ менее устойчив, чем циан. При пониженной температуре образует светло-жёлтые кристаллы ($T_{\text{пл.}}$ около -2°C), расплав спонтанно разлагается. По свойствам похож на иод. Роданистоводородная кислота – желтоватая, маслянистая, резко пахнущая жидкость, устойчива только при низких температурах

(около -90°C) или в разбавленных водных растворах (менее чем в 5 %-ных), но как кислота довольно сильна, сильнее серной по 2-й ступени ($K = 1,4 \cdot 10^{-1}$). Вы знакомы с её солями – роданидами и качественной реакцией на Fe^{3+} (образование кроваво-красного комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_3$). Менее известен синий комплекс $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, образование которого также используется в аналитических целях, хотя чувствительность этой реакции гораздо ниже.

Задания

1. Объясните тенденции изменения устойчивости степеней окисления в главной подгруппе VI группы.
2. Объясните, почему атомный радиус германия гораздо меньше отличается от радиуса кремния, чем радиус кремния от радиуса углерода.
3. Какую гибридизацию имеют атомы углерода в алмазе, графите, карбине?
4. Рассмотрите диаграмму состояния углерода (рис. 7.35). Можно ли расплавить графит? Если да, то при каких условиях? Если нет, то почему? При какой температуре разрушается кристаллическая решётка графита?

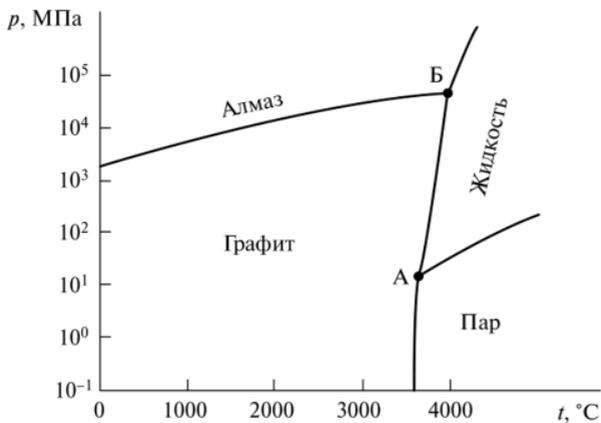


Рис. 7.35. Диаграмма состояния углерода

5. Какое минимальное давление отвечает переходу между графитом и алмазом? Ответьте, основываясь на диаграмме состояния углерода. Почему алмаз не получают в таких условиях?
6. Как экспериментально отличить полиин от поликумулена?
7. Какая модификация имеет более высокую плотность – карбин или поликумулен? На основании чего вы сделали вывод?

8. В структуре фуллеренов чередуются одинарные и двойные связи. Почему в молекулах фуллерена отсутствует сопряжение связей?

9. Со сравнительно небольшими атомами металлов (например, лантаноидами) фуллерены образуют эндодральные комплексы⁸ (рис. 7.36), в которых атом металла находится внутри молекулы фуллерена. Однако размеры «ячеек» фуллерена таковы, что атом металла не может пройти через них. Как получают эндодральные комплексы?

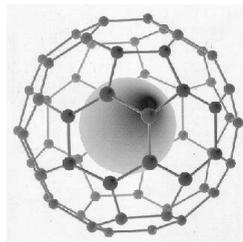


Рис. 7.36. Эндодральный комплекс $La@C_{60}$

10. Какое строение имеют нанотрубки – молекулярное или атомное? Приведите аргументы.

11. Почему температура плавления германия ниже, чем кремния?

12. Олово может иметь алмазоподобную кристаллическую решётку (серое олово) и металлическую (белое олово). А может ли углерод иметь металлическую решётку? Объясните.

13. Как вы думаете, почему алюминий образует обычный карбид, а кальций – ацетиленид?

14. Что является окислителем в реакции углерода с кремнием?

15. Напишите уравнения реакций силицида магния с водой и с соляной кислотой.

16. Графен существенно инертнее графита. Он не реагирует даже с фтором. Для получения фторграфена нужен сильнейший фторирующий агент XeF_2 . Как вы думаете, чем можно объяснить такую инертность?

17. Почему кислоты-окислители пассивируют кремний, но не пассивируют углерод?

18. Напишите уравнения реакций олова и свинца с кислородом, хлором, серой.

19. В каких кислотах можно растворить свинец?

20. Почему олово образует с кислородом, галогенами, серой соединения Sn (IV), а свинец с теми же реагентами дает производные Pb (II)?

21. Водородные соединения углерода очень многообразны, и все же попытайтесь охарактеризовать их **общие** свойства.

⁸ Значок @ в названиях эндодральных комплексов означает, что атом металла находится **внутри** фуллерена.

22. Как вы думаете, почему температуры плавления и кипения CO немного выше, чем N₂?

23. Какой оксид растворим в воде лучше и почему – CO или CO₂?

24. Определите состав карбонила никеля, хрома, марганца.

25. Какая кислота сильнее – H₂CO₃ или H₂SO₃? Объясните

26. Напишите уравнения реакций получения CO₂ разными способами.

27. В лаборатории имеются известняк и соляная кислота. Напишите не менее десяти химических превращений, которые можно осуществить, используя два данных вещества и продукты их превращений.

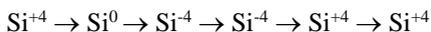
28. Напишите уравнения реакций, соответствующие превращениям, укажите условия:



29. При полном термическом разложении 9,85 г чистого карбоната двухвалентного металла выделилось 1,12 л газа (н. у.). Напишите уравнение реакции, определите металл.

30. Какая кислота сильнее – H₄SiO₄ или H₂SiO₃? Почему?

31. Напишите уравнения реакций, соответствующие превращениям, укажите условия:



32. Напишите уравнения реакций, протекающих при варке стекла и изготовлении цемента.

33. От олова к свинцу растут основные свойства, от степени окисления +2 к +4 – кислотные. С чем связано такое изменение свойств?

34. Гидролизуются ли тетрафториды элементов главной подгруппы IV группы? Почему?

35. Почему роданистоводородная кислота сильнее синильной?

Главная подгруппа III группы

Свойства элементов

Вниз по подгруппе (от В к Tl) возрастает атомный радиус и число электронов между внешним электронным уровнем и ядром. Поэтому притяжение внешних электронов к ядру уменьшается, и сильнее проявляются металлические свойства, то есть легче отрываются электроны и образуются ионы. Для металлов становятся возможны более низкие степени окисления: у галлия и индия наряду со степенью окисления +3 появляется +1, соединения Ga (I) и In (I) являются сильными восстановителями, а у таллия соединения со степенью окисления +1 более устойчивы, чем со степенью окисления +3.

Бор – неметалл, остальные элементы данной подгруппы – металлы. Алюминий – самый распространённый металл в земной коре.

Таллий и его соединения высокотоксичны и канцерогенны.

Строение и физические свойства простых веществ

Бор имеет атомное строение, чрезвычайно тугоплавко ($T_{\text{пл}} = 2075^{\circ}\text{C}$), ни в чём не растворим, химически инертен. Остальные элементы данной подгруппы образуют металлическую кристаллическую решётку. Галлий стоит несколько особняком: его кристаллическая решётка состоит из пар Ga_2 , что приближает ее к молекулярной, это приводит к низкой температуре плавления ($29,8^{\circ}\text{C}$). Ещё одна особенность галлия – более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твёрдом (как у воды). Это связано с тем, что при плавлении образуется более плотная упаковка атомов галлия.



Рис. 8.1. Простые вещества элементов главной подгруппы III группы

Распространен миф, что галлий можно расплавить теплом руки. Это не так: температура ладони всего $30,4^{\circ}\text{C}$. Хотя это несколько выше, чем температура плавления галлия, не стоит забывать о затратах энергии на плавление и о теплоёмкости, в том числе и окружающего воздуха. А вот уже расплавленный металл можно держать в ладони. Чтобы с гарантией расплавить галлий, ампулу с ним нужно засунуть под мышку ($36,6^{\circ}\text{C}$), плавится он и жарким летом.

Алюминий – легкий металл с высокой электропроводностью (применяется для изготовления проводов), $T_{\text{пл}} 660^{\circ}\text{C}$, легко поддается механической обработке. Как конструкционный материал он не слишком хорош, т. к. легко деформируется, но в составе сплава дюралюминия (с медью и магнием) благодаря лёгкости широко используется в авиационной и космической промышленности. Из-за прочной поверхностной плёнки Al_2O_3 алюминий устойчив к коррозии, а его соединения безвредны, и это позволяет использовать его для изготовления кухонной посуды, пищевой фольги и т. п.

Галлий и индий – довольно мягкие тяжёлые металлы. Но пытаться мять таллий руками не стоит.

Химические свойства бора и его соединений

У элементов начала 2-го и 3-го периодов проявляется **диагональное сходство**: многие свойства элемента 2-го периода и элемента 3-го периода, расположенного на одну группу правее, оказываются похожими. Это связано с близостью атомных и ионных радиусов.

Так, у бора имеется явное диагональное сходство с кремнием как по физическим свойствам (твёрдость, тугоплавкость, полупроводниковые свойства), так и по химическим (сравнительная инертность, реакции с кислородом и фтором, отсутствие прямого взаимодействия с водородом и т. п.). Похожи и их соединения.

Бориды активных металлов, как и силициды, взаимодействуют с водой и кислотами с выделением боранов – ядовитых газов и летучих жидкостей с неприятным запахом, самовоспламеняющихся на воздухе. Низший боран – не BH_3 (эта «молекула» электронодефицитна), а B_2H_6 .

Бориды и силициды переходных металлов имеют атомное строение, благодаря своим механическим свойствам и инертности они применяются для изготовления деталей реактивных двигателей, турбин, как инструменты для обработки твердых сплавов.

Борная кислота H_3BO_3 похожа на ортокремниевую H_4SiO_4 . Константы диссоциации этих слабых кислот одинаковы с точностью до порядка ($\text{pK}^{\text{a}}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 9,15$, $\text{pK}^{\text{a}}(\text{H}_4\text{SiO}_4) = 9,9$). Борная кислота, так же как ортокремниевая, представляет собой полный гидроксид и растворима в воде, при нагревании переходит в

полимерную метаборную кислоту HBO_2 , а при дальнейшем нагревании обезвоживается до оксида B_2O_3 . А вот B_2O_3 из-за сильно отличающегося состава имеет совсем другую кристаллическую решётку, непохожую на прочную решётку SiO_2 . Поэтому оксид бора хорошо растворяется в воде, плавится уже при 450°C , активно реагирует с оксидами металлов при этой температуре.

Бораты, как и силикаты, имеют в структуре тетраэдры (BO_4^{5-}) и могут быть островными, циклическими, цепочечными. Правда, в структуру боратов часто входят также треугольники BO_3^{3-} (например, минерал котоит: $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$). И, в отличие от силикатов, бораты обычно растворимы.

Известный минерал бура $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представляет собой пироборат. При прокаливании буры с солями некоторых металлов образуются двойные метабораты – стёкла, часто характерно окрашенные: $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Co}(\text{BO}_2)_2$ синий, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Cr}(\text{BO}_2)_3$ зелёный, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{BO}_2)_2$ фиолетовый, $\text{NaBO}_2 \cdot \text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ бурый. Их называют перлами. Это свойство буры использовалось для обнаружения некоторых элементов. В настоящее время на нём основано применение буры в производстве эмалей.

Галогениды бора, подобно галогенидам кремния, гидролизуются, из-за этого во влажном воздухе дымят. Трифторид бора, как и тетрафторид кремния, устойчив к гидролизу, легко образует комплексный ион BF_4^- аналогично SiF_6^{2-} .

Химические свойства металлов главной подгруппы III группы

Алюминий – весьма активный металл, но его восстановительные свойства, как правило, проявляются лишь при высокой температуре из-за того, что поверхность алюминия покрыта прочной оксидной плёнкой, препятствующей взаимодействию. Так, согласно окислительно-восстановительному потенциалу ($E^\circ = -1,66 \text{ В}$), алюминий должен реагировать с водой, однако в алюминиевых кастрюлях прекрасно кипятят воду. Реакцию с водой можно осуществить, превратив алюминий в амальгаму (сплав со ртутью): в амальгаме он не защищён плёнкой.

Кислоты-окислители пассивируют алюминий, упрочняя плёнку Al_2O_3 , растворение алюминия в них становится возможным лишь при сильном нагревании. С обычными кислотами, а также с растворами щелочей алюминий (а также его аналоги) взаимодействует с постепенным наращиванием интенсивности по мере разрушения оксидной плёнки. При растворении в щёлочи образуются комплексные гидроксоалюминаты $\text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и $\text{M}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

При нагревании алюминий реагирует с кислородом, серой, хлором, при очень высоких температурах – с азотом, углеродом. Интересно, что с бромом взаимодействие происходит при комнатной температуре и очень бурно (хотя бром менее активен, чем хлор, но концентрация молекул в жидком бrome намного выше, чем в газообразном хлоре).

Галлий и индий, подобно алюминию, покрываются на воздухе прочной оксидной плёнкой и далее без нагревания не окисляются; таллий окисляется, но очень медленно; их активность выше, чем алюминия.

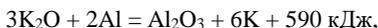
Восстановительные свойства алюминия используются для получения некоторых металлов из руд (алюминотермия). Аллюминотермия (рис. 8.2) применяется также для сварки стальных швов, в частности стыков трамвайных рельсов, и в зажигательных составах. Для этого готовят смесь алюминия и оксида железа (термит), в ходе реакции между ними развивается температура до 2500°C. Такое огромное количество энергии выделяется благодаря чрезвычайной прочности кристаллической решётки Al_2O_3 .



Рис. 8.2. Аллюминотермия



Интересно, что благодаря преимуществу кристаллической решётки оксида алюминия перед неустойчивыми решётками оксидов щелочных металлов бурно протекают реакции типа:

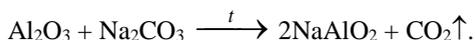
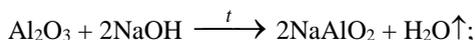
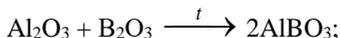


хотя использовать их для получения щелочных металлов бессмысленно: ведь их оксиды получить еще сложнее, чем сами металлы.

Смесь алюминия с перхлоратом аммония применяется как твёрдое топливо для ракет (реакция обсуждалась при рассмотрении кислородсодержащих соединений галогенов).

Оксиды и гидроксиды

Благодаря высокой прочности атомной кристаллической решётки оксид алюминия тугоплавок ($T_{пл} = 2050^\circ\text{C}$) и ни в чем не растворим. Растворению в кислотах и щелочах подвергается лишь тончайшая оксидная плёнка на алюминии, но как вещество Al_2O_3 ни с растворами кислот, ни с растворами щелочей не реагирует. Его амфотерные свойства проявляются лишь при сплавлении с твёрдыми реагентами кислотного или щелочного характера:



При взаимодействии со щелочными реагентами образуются метаалюминаты – соли метаалюминиевой кислоты или метагидроксида алюминия AlOОН . Это вещество существует в природе в виде двух кристаллических модификаций – диаспор и бёмит. Метаалюминаты получают также при прокаливании гидроксоалюминатов.

Белый Ga_2O_3 и жёлтый In_2O_3 образуются при взаимодействии галлия и индия с кислородом, коричневый же Tl_2O_3 можно получить лишь косвенным путём, а при 100°C он начинает терять кислород. В отличие от оксида алюминия, они растворимы в кислотах, причем от оксида галлия к оксиду таллия интенсивность реакции возрастает.

Соответствующие гидроксиды нерастворимы. $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 8.3), $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ амфотерны, причем у гидроксидов алюминия и галлия основные и кислотные свойства выражены примерно одинаково, а у гидроксида индия основные свойства преобладают над кислотными. Красно-коричневый $\text{Tl}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства и в щелочах не растворяется.

Tl_2O – черно-бурые кристаллы, реагирующие с водой с образованием сильного основания TlOH . Гидроксид таллия (I) можно выделить, это желтые кристаллы, разлагающиеся при нагревании на оксид и воду.



Рис. 8.3. Гидроксид алюминия

Галогениды

Галогениды алюминия обсуждались в части IV. «Молекула» AlHal_3 электронодефицитна, устойчивый октет электронов вокруг алюминия достигается за счёт образования донорно-акцепторных связей. Это могут быть связи с мостиковыми атомами, как в структуре галогенидов (рис. 8.4), либо связи с лигандами в комплексных соединениях: галогениды алюминия легко образуют комплексные ионы $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ (как в криолите).

Тригалогениды таллия малоустойчивы и стремятся перейти в моногалогениды: если TlF_3 разлагается при 500°C , то TlCl_3 уже при 40°C , а иодид таллия (III) не существует.

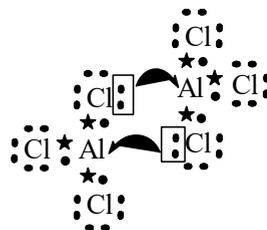


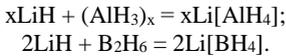
Рис. 8.4. Схема образования донорно-акцепторных связей в димере Al_2Cl_6

Водородные соединения

AlH_3 и BH_3 – электронодефицитные «молекулы». Соединяясь друг с другом, эти «молекулы» образуют твёрдый полимер $(\text{AlH}_3)_x$ – белый порошок, разлагающийся при 105°C с выделением водорода, и молекулы боранов B_2H_6 и др. с мостиковыми атомами водорода (рис. 8.5).

Заметим, что, в отличие от атомов галогенов, у атомов водорода нет неподелённых электронных пар, и они не могут являться донорами при образовании донорно-акцепторной связи. Соединение «молекул» между собой происходит за счёт трёхцентровых двухэлектронных связей, не описываемых адекватно в рамках метода валентных связей (рис. 8.6).

В эфире гидриды бора и алюминия реагируют как кислоты Льюиса с гидридами активных металлов:



Алмогидрид лития и боргидрид натрия – белые твердые вещества, бурно разлагающиеся водой, как и сами гидриды. Они широко используются в органическом синтезе как восстановители.

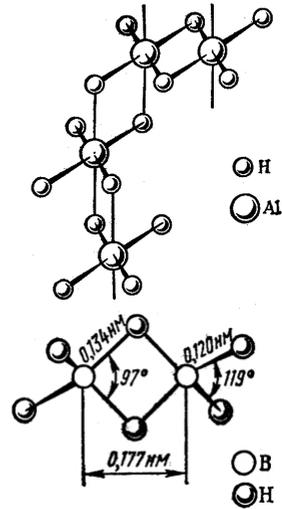
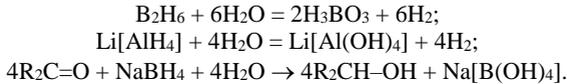


Рис. 8.5. Структура $(\text{AlH}_3)_x$ и B_2H_6

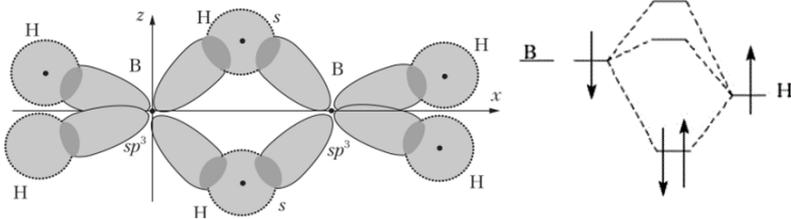


Рис. 8.6. Схема образования связей в диборане и диаграмма молекулярных орбиталей для трёхцентральной связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$

Задания

1. Температуры плавления веществ во многом зависят от упаковки частиц в кристалле. А как меняются температуры кипения от бора к таллию? Предскажите и объясните.

2. Почему не стоит пытаться мять таллий руками?

3. Напишите уравнение реакции горения B_2H_6 .

4. H_3BO_3 при нагревании переходит в полимерную метаборную кислоту HBO_2 , а при дальнейшем нагревании обезвоживается до оксида B_2O_3 . Напишите уравнения упомянутых реакций.

5. Каковы продукты гидролиза BCl_3 ?

6. Напишите уравнения реакций пассивации алюминия концентрированными азотной и серной кислотами.

7. Напишите уравнение реакции растворения алюминия в кислоте и щёлочи.

8. Какое вещество проявляет более сильные кислотные свойства – гидроксид алюминия или метагидроксид? Почему?

9. Напишите уравнение реакции, протекающей при нагревании гексагидроксоалюмината рубидия.

10. Гидроксид алюминия со щелочами образует тетрагидроксоалюминаты и гексагидроксоалюминаты. А борная кислота?

11. Почему при окислении таллия образуется Tl_2O , а не Tl_2O_3 ?

12. Почему от оксида галлия к оксиду таллия интенсивность реакции с кислотами возрастает?

13. Почему не образуются ионы $[AlCl_6]^{3-}$? А $[BF_6]^{3-}$?

14. TlF_3 разлагается при $500^\circ C$, $TlCl_3$ уже при $40^\circ C$, а иодид таллия (III) не существует. Приведите пример подобной тенденции изменения устойчивости галогенидов от фторида к иодиду для других элементов. Каковы причины такой тенденции? Иодиды каких ещё элементов (и в каких степенях окисления) не существуют и почему?

15. Изобразите диаграмму молекулярных орбиталей для трехцентрковой двухэлектронной связи $B - B - B$.

Главные подгруппы I и II групп

Свойства элементов

Атомы щелочных металлов обладают большими радиусами (самыми большими по сравнению с другими элементами!).

Степени окисления металлов главной подгруппы I группы в соединениях +1, II группы +2. Соединения щелочных и щелочноземельных металлов имеют ионное строение. У магния и бериллия есть соединения с ковалентным характером связи.

У бериллия проявляется выраженное диагональное сходство с алюминием, по своим свойствам бериллий – «двухвалентный алюминий» с повышенной токсичностью.

Строение и физические свойства простых веществ

Все простые вещества указанных элементов имеют металлическую кристаллическую решётку. Из-за больших атомных радиусов плотность щелочных металлов мала (табл. 9.1). Литий почти вдвое легче воды! Он был бы прекрасным материалом для изготовления кораблей, если бы не реагировал с водой.

Невелики также температуры плавления и кипения: взаимодействие между атомами слабое, и связи между ними легко разорвать. Жарким летом цезий может расплавиться, а если погода выдастся очень жаркая – то и рубидий. Натрий можно легко резать ножом, а калий даже мять руками (в перчатках!); литий тоже режется, но труднее.

Таблица 9.1. Свойства щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	180	98	64	38,4	28,4
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	1345	883	774	688	678
Плотность, г/см^3	0,53	0,97	0,86	1,53	1,88

Литий, натрий, калий покрыты сверху рыхлым слоем продуктов взаимодействия с воздухом: у лития это оксид и нитрид, у натрия в основном пероксид, у калия в основном надпероксид. На свежем срезе эти металлы блестят, но если оставить кусок на воздухе, срез вскоре вновь покрывается

плёнкой (рис. 9.1). Чтобы избежать быстрого окисления, эти металлы хранят под слоем керосина или масла.

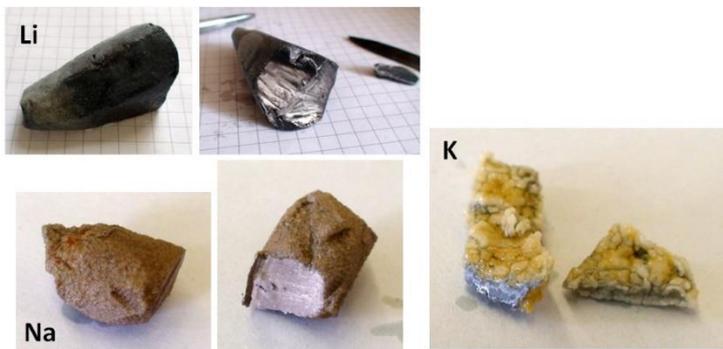


Рис. 9.1. Литий, натрий и калий (в том числе свежие срезы)

Рубидий и цезий настолько активны, что воспламеняются на воздухе, поэтому их хранят в запаянных ампулах (рис. 9.2). Цезий обладает золотистым оттенком.



Рис. 9.2. Рубидий и цезий

Щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий) также покрываются слоем оксидов (рис. 9.3). Металлическая связь в кристаллах этих металлов прочнее (у каждого атома два валентных электрона, а не один), и резать их ножом для масла, как натрий, не получается.



Рис. 9.3. Кальций



Рис. 9.4. Магниева стружка

Магний – серебристо-белый металл (рис. 9.4), достаточно твёрдый, чтобы его было возможно пилить напильником для получения порошка. Сплавы на основе магния – важный конструкционный материал в космической, авиационной и автомобильной промышленности благодаря их лёгкости и прочности. Сверху магний покрыт довольно прочной защитной плёнкой MgO (не рыхлой, в отличие от щелочноземельных металлов), которая разрушается при нагревании.

Бериллий – твердый, но хрупкий серебристо-белый металл, подобно алюминию покрытый сверху тонкой, но очень прочной плёнкой BeO , придающей ему химическую инертность. В технике широко применяют сплавы меди с бериллием – бериллиевые бронзы. Благодаря высокой упругости это – прекрасный материал для пружин.

Химические свойства

В атмосфере фтора и хлора почти все рассматриваемые металлы воспламеняются, для реакции с бромом и иодом чаще всего требуется небольшое нагревание (калий, рубидий и цезий реагируют при обычных условиях).

Натрий и калий взаимодействуют с кислородом воздуха медленно, постепенно образуя на поверхности рыхлый слой продуктов окисления, загораются только при поджигании. Рубидий и цезий самовоспламеняются при контакте с воздухом. При горении лития на воздухе образуется оксид (и нитрид), основной продукт горения натрия – пероксид, для калия, рубидия и цезия – надпероксид.

Барий образует при горении смесь оксида и пероксида, остальные металлы главной подгруппы II группы дают оксиды. Магний горит ослепительно-белым пламенем, что раньше использовалось фотографами для «вспышки»; по этой же причине магний входит в состав пиротехнических смесей для осветительных и зажигательных ракет.

Рассматривая поведение этих металлов на воздухе, не стоит забывать об основном компоненте воздуха – азоте. Молекула азота довольно инертна, поэтому даже активные металлы медленно реагируют с азотом, но при горении образуется небольшое количество нитридов. Легче всех – при комнатной температуре – реагирует с азотом литий. Магний проявляет диагональное сходство с литием и тоже довольно легко образует нитрид.

При взаимодействии активных металлов с серой образуются не только обычные сульфиды типа Na_2S , но и целый ряд полисульфидов состава $Na_2S_2 - Na_2S_5$. Анионы полисульфидов состоят из атомов серы, связанных друг с другом. Можно провести параллель с взаимодействием

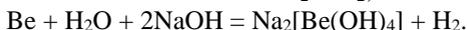
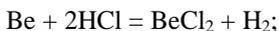
с кислородом: наиболее активные металлы также образуют более насыщенные кислородом соединения, чем обычные оксиды.

Почти все рассматриваемые металлы (кроме бериллия) способны взаимодействовать с водой, выделяя водород. Магний вступает в подобную реакцию только при нагревании, т. к. образующийся гидроксид магния плохо растворим при обычных условиях и препятствует реакции. Бериллий не взаимодействует даже с водяным паром.

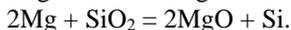
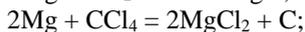
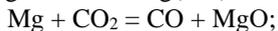
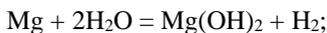
Так как щелочные и щелочноземельные металлы взаимодействуют с водой, то при их растворении в водных растворах кислот протекают параллельные реакции – с водой и кислотой. Реакции же с чистыми кислотами (например, с ледяной уксусной кислотой) настолько энергичны, что проводить их на практике опасно. Это имеет значение, если в задании просят предложить способ получения соли щелочного или щелочноземельного металла. Очевидно, что взаимодействие этих металлов с растворами кислот или с чистыми кислотами – неудачный способ получения соли.

Еще одно замечание к формулировкам заданий. Щелочные и щелочноземельные металлы будут растворяться в том числе в водных растворах щелочей, реагируя с водой и выделяя водород. Сама щёлочь при этом не участвует в реакции.

Бериллий, как и алюминий (вспомните о диагональном сходстве!), растворим в кислотах и щелочах, кислоты-окислители пассивируют его:



Магний кажется неактивным по сравнению со щелочноземельными металлами, но на самом деле он весьма сильный восстановитель. Если магний загорается, то его нельзя потушить ни водой, ни углекислотным огнетушителем, ни CCl_4 , ни даже песком, потому что при нагревании он экзотермически реагирует с этими веществами!



Кислородные соединения

Оксиды щелочных металлов неустойчивы (кроме оксида лития): два крупных катиона на один маленький анион дестабилизируют кристаллическую решётку. Ионные радиусы щелочноземельных металлов и тем более магния и бериллия меньше, их оксиды вполне стабильны, образование пероксида частично происходит лишь при горении бария.

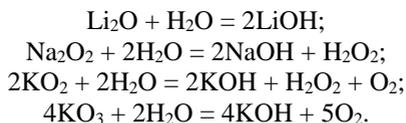
Интересно, что стабильность нитридов коррелирует со стабильностью оксидов. Натрий, калий и т.п. склонны образовывать не нитриды

(три крупных катиона на один маленький анион!), а азиды MN_3 (один крупный катион на один крупный анион).

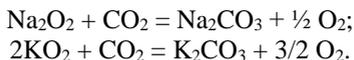
Как различить разные кислородные соединения – оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды?

1) По цвету. Оксиды и пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов неокрашены (белые), надпероксиды жёлтые, озониды оранжево-красные.

2) По взаимодействию с водой. Все кислородные соединения щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются в воде с образованием щёлочи. Но пероксиды образуют, кроме того, пероксид водорода, наличие которого в растворе легко проверить с помощью катализатора разложения (например, MnO_2), а также окислителей или восстановителей, дающих наблюдаемые признаки реакций. Надпероксиды и озониды же сразу выделяют кислород.



Некоторые предлагают различать эти вещества по поглощению углекислого газа. Действительно, на этих реакциях основано действие регенеративных патронов для изолирующих противогазов:



Но никаких наблюдений при их протекании осуществить нельзя, а значит, и отличить эти вещества на основании данных реакций невозможно.

Оксид магния практически нерастворим в воде, но хорошо взаимодействует с кислотами. BeO , как и Al_2O_3 , не реагирует с водой даже при нагревании, не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах, а амфотерные свойства проявляет при сплавлении с соответствующими реагентами.

Гидроксиды

Гидроксиды щелочных металлов – хорошо растворимые сильные основания (щелочи). Гидроксиды щелочноземельных металлов растворимы в меньшей степени (двухзарядные катионы обеспечивают более прочную ионную связь), но также являются сильными основаниями. Растворимость гидроксидов понижается от бария к бериллию (если $Ba(OH)_2$ – хорошо растворимое соединение, то $Ca(OH)_2$ – ограниченно растворимое, $Mg(OH)_2$ – малорастворимое, а $Be(OH)_2$ нерастворим в воде), что также

можно объяснить повышением прочности связывания с уменьшением радиуса иона.

По тем же причинам сила оснований увеличивается сверху вниз по группе (табл. 9.2) и справа налево в периоде. Гидроксиды кальция, стронция и бария – сильные основания (сильнее серной кислоты по 2-й ступени), гидроксид магния – слабое основание.

Таблица 9.2. Константы диссоциации гидроксидов элементов главной подгруппы II группы по 2-й ступени

	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
K^b_2	$3 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$

Гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства, как и гидроксид алюминия. При добавлении раствора щёлочи образуются тетрагидроксобериллаты.

При нагревании гидроксиды лития и металлов главной подгруппы II группы разлагаются на оксид и воду, гидроксиды щелочных металлов плавятся без разложения. Это связано со сравнительной устойчивостью оксидов и гидроксидов. Как видно из табл. 9.3, из щелочных металлов только для лития кристаллическая решётка оксида более устойчива, чем решётка гидроксида.

Таблица 9.3. $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксидов и гидроксидов, кДж/моль

	Li	Na	K	Rb	Cs
M_2O	-596	-416	-363	-330	-318
MOH	-487	-426	-426	-414	-407

Соли

Соли рассматриваемых металлов – неокрашенные кристаллические вещества (в том случае, если окраску не вносит анион).

Практически все соли щелочных металлов растворимы в воде. Среди солей щелочноземельных металлов нерастворимы сульфаты, карбонаты, фосфаты. Как отличить сульфат щелочноземельного металла от карбоната и от фосфата? Карбонаты при добавлении кислоты (например, HCl) растворяются с выделением углекислого газа. Фосфаты в сильнокислой среде растворяются с образованием растворимых дигидрофосфатов. Сульфаты в кислотах нерастворимы.

В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов, сульфаты магния и бериллия растворимы в воде, а вот карбонаты и фосфаты также

нерастворимы. Соли бериллия и магния в растворах подвергаются гидролизу по катиону, при этом образуется кислотная среда. Соли магния по растворимости похожи на соли лития, а соли бериллия – на соли алюминия.

Содержание в воде ионов кальция и магния определяет ее **жѐсткость**. Вода с высокой жѐсткостью не очень приятна на вкус, ее регулярное употребление может провоцировать образование камней и другой вред здоровью. Жѐсткая вода приводит к появлению накипи на нагревательных элементах, ухудшает моющие свойства мыла, т. к. ионы кальция и магния реагируют с ним с образованием осадка. Однако воду, совсем не содержащую ионов кальция и магния, также не рекомендуется употреблять: регулярное питьѐ такой воды приводит к постепенному вымыванию кальция из скелета и зубов и проблемам со здоровьем. Дефицит магния снижает устойчивость организма к инфекциям, стрессовым ситуациям и острым нарушениям мозгового кровообращения. Нормальной жѐсткостью в России считается суммарное содержание ионов кальция и магния в воде до 2 ммоль/л. Жѐсткость воды обусловлена частичным растворением пород, через которые она протекает.

Различают временную и постоянную жѐсткость воды. Временная (карбонатная) жѐсткость обусловлена присутствием в воде только гидрокарбонатов кальция и магния, а постоянная (некарбонатная) жѐсткость – сульфатами и хлоридами кальция и магния.

Как уменьшить жѐсткость воды? Разумеется, воду можно перегнать, но дистиллированную воду регулярно пить нельзя (см. выше).

1) Временную жѐсткость можно устранить, если воду подвергнуть кипячению. При повышении температуры из воды, содержащей растворенный гидрокарбонат, выпадает в осадок труднорастворимый карбонат и выделяется диоксид углерода. Осадок можно отфильтровать.

2) Распространены химические методы умягчения воды, основанные на связывании ионов кальция и магния в труднорастворимые соединения. Для этой цели применяют Na_2CO_3 , NaOH , Na_3PO_4 и др.

3) Комплексоны – вещества, окружающие ионы кальция и магния и не дающие им взаимодействовать с мылом, гидрокарбонатом и т.п. Это различные полифосфаты, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) и др. (рис. 9.5). Они применяются только для умягчения технической воды (не питьевой!), т. к. остаются в растворе.

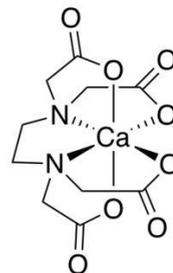


Рис. 9.5. Комплекс ЭДТА с ионом кальция

4) Широко используется метод устранения жёсткости при помощи катионообменных смол (катионитов). Жёсткая вода, пропущенная через слой измельченного катионита, освобождается от ионов кальция и магния, которые заменяются ионами натрия или водорода.

5) В последнее время воду умягчают методом обратного осмоса, который заключается в переходе растворителя из более концентрированного раствора в менее концентрированный под давлением.

Катионы щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают пламя в характерные цвета (табл. 9.4), что применяется для их обнаружения, а также в салютах.

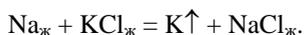
Таблица 9.4. Окрашивание пламени ионами щелочных и щелочноземельных металлов

Катион	Цвет пламени	
Li ⁺	карминово-красный	
Na ⁺	ярко-желтый	
K ⁺	бледно-фиолетовый	
Rb ⁺	сиреневый	
Cs ⁺	сиреневый	
Ca ²⁺	кирпично-красный	
Sr ²⁺	карминово-красный	
Ba ²⁺	желто-зеленый	

Получение простых веществ

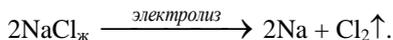
Проблема восстановления активных металлов из их соединений заключается в том, что сами активные металлы – очень сильные восстановители. Поэтому суть этих процессов не в том, что более сильный восстановитель вытесняет менее сильный восстановитель из соединения. В качестве восстановителя подбирается металл, образующий более прочный оксид или галогенид, чем получаемый металл, и движущая сила реакции – образование более выгодной кристаллической решётки. Так, бериллий можно получить, восстанавливая BeF_2 магнием, потому что фторид магния имеет прочную кристаллическую решётку, и поэтому реакция энергетически выгодна.

Калий, рубидий и цезий получают вытеснением более летучего металла менее летучим из расплава хлорида:

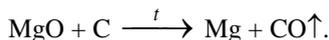


Температуры плавления: KCl 776 °С, NaCl 801 °С. Температуры кипения: Na 883 °С, K 770 °С. Температуру процесса подбирают так, что все компоненты находятся в расплаве, кроме калия. Реакция идет за счет выделения газа.

А как получают натрий? Так же, как и литий, и щелочноземельные металлы – электролизом расплава соли.



Магний можно восстановить из оксида коксом:



Задания

1. Вспомните и объясните тенденции изменения радиусов и потенциалов ионизации в главной подгруппе I группы (обсуждалось в части I). Предскажите тенденции в главной подгруппе II группы, сравните с I группой.

2. Почему температуры плавления щелочных металлов уменьшаются с увеличением их молярной массы?

3. Объясните различие в продуктах горения лития, натрия и калия.

4. Объясните различие в продуктах горения магния и бария.

5. Почему литий легко реагирует с азотом?

6. Каковы степени окисления всех атомов в Na_2S_3 ?

7. Взаимодействует ли литий: а) с растворами кислот, б) с растворами щелочей?

8. Как отличить оксид калия от пероксида? Надпероксид от озонида?

9. Напишите уравнения реакций, демонстрирующих амфотерные свойства BeO.

10. Какие соли металлов главных подгрупп I и II групп окрашены?

11. Растворение каких пород придает жёсткость воде? Как это происходит?

12. Какой галогенид цезия наименее растворим? Объясните.

13. Чтобы продемонстрировать окраску пламени солями калия, ученик промыл нихромовую проволочку, подцепил кристаллик хлорида калия и внес в пламя горелки. Пламя окрасилось в жёлтый цвет. Объясните наблюдения.

14. В каком температурном интервале можно осуществить получение калия из KCl с помощью натрия?

Переходные металлы

Свойства элементов

На сегодняшний день хорошо изучены три ряда переходных металлов – в 4-м, 5-м и 6-м периодах. Свойства переходных элементов 4-го периода существенно отличаются от их аналогов. Главная причина этого – отличие в атомном радиусе (рис. 10.1). У переходных элементов 5-го и 6-го периодов атомный радиус практически одинаков. Почему? Между хромом и молибденом 18 элементов, а между молибденом и вольфрамом – 32, причем 14 из них – *f*-элементы и 10 – *d*-элементы. Заряд ядра от молибдена к вольфраму сильно вырос, а электроны в основном заполняли внутренние уровни. Поэтому радиус почти не увеличивается.

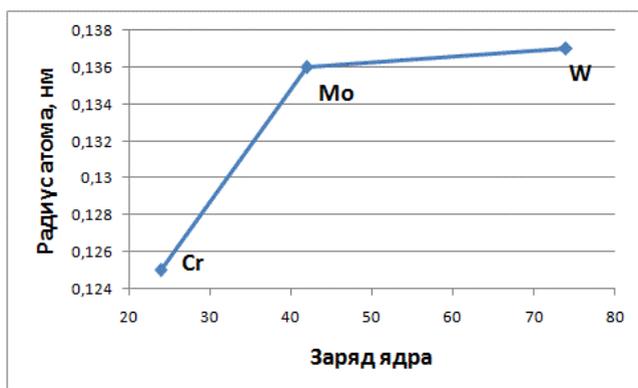


Рис. 10.1. Зависимость атомных радиусов от заряда ядра в побочной подгруппе VI группы

Переходные элементы 5-го и особенно 6-го периода менее активны, чем соответствующие элементы 4-го периода (сравните, например, медь, серебро и золото). В устойчивых соединениях они проявляют более высокие координационные числа (за счет большего радиуса) и более высокие степени окисления. Так, у хрома наиболее устойчива степень окисления +3, соединения Cr (VI) – сильные окислители. У вольфрама же степень окисления +6 наиболее стабильна.

Несмотря на то, что получены все элементы 7-го периода, свойства их нельзя считать надежно установленными. На свойства столь тяжёлых атомов оказывают сильное влияние эффекты, связанные с теорией относительности, т. к. скорость

движения электронов в них приближается к скорости света. Поэтому прямое распространение аналогий, существующих для более лёгких элементов, на элементы 7-го периода невозможно. Например, было экспериментально обнаружено, что флёрвий (аналог свинца) образует очень слабые химические связи и по своим свойствам является элементом с замкнутыми электронными оболочками, в то время как коперниций – аналог ртути – напротив, активнее её.

У элементов главных подгрупп атомный радиус внутри периода понижается, соответственно, металлические свойства уменьшаются. У элементов побочных подгрупп наблюдается более сложная тенденция (рис. 10.2). Вначале радиусы атомов внутри периода уменьшаются, т. е. увеличивается заряд ядра и, следовательно, сила притяжения электронной оболочки к ядру (так же, как в главных подгруппах). Однако в конце ряда переходных элементов их радиусы начинают расти: когда d -электронов много, они экранируют («загораживают») внешние s -электроны от ядра, и притяжение последних уменьшается.

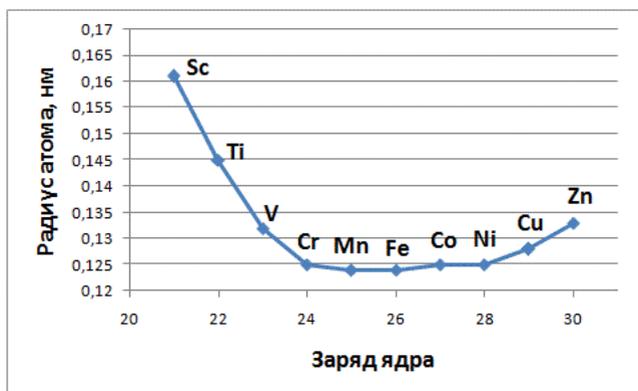


Рис. 10.2. Зависимость атомных радиусов от заряда ядра для переходных элементов 4-го периода

В длиннопериодном (западном) представлении периодической таблицы не объединяют главную и побочную подгруппы в одну группу, именно поэтому мы считаем его неудачным. Переходные элементы в высших степенях окисления образуют соединения, аналогичные соединениям элементов главных подгрупп. Например, высшие оксиды серы и хрома – твёрдые, бурно реагируют с водой с образованием сильных кислот-окислителей, при концентрировании (в случае серной кислоты) или подкислении (в случае хромовой) происходит полимеризация аниона (образование дисерной или пироксерной кислоты в олеуме, дихромовой и трихромовой кислот в кислых растворах). Это связано со сходством электронного строения при «отдаче» всех валентных электронов: в условиях

частицах $S^{+6} 1s^2 2s^2 p^6 3s^0 p^0$ и $Cr^{+6} 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^0 4s^0$ внешний заполненный уровень выглядит одинаково. Однако в других степенях окисления электронное строение и, как следствие, свойства веществ будут различаться.

Главное отличие переходных элементов от элементов главных подгрупп состоит в наличии частично заполненного d -подуровня. С ним связаны особенности этих элементов:

1) Окраска соединений.

В несферическом электрическом поле, которое создают лиганды или соседние атомы в кристаллической решётке, d -подуровень расщепляется, причем разница по энергии между получившимися уровнями, как правило, соответствует частоте видимого света. Переходы между этими уровнями невозможны, лишь когда d -подуровень целиком заполнен. Действительно, ионы с конфигурацией d^{10} – Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ – окраски не имеют.

По этому поводу могут прозвучать возражения: существуют окрашенные соединения кадмия, ртути, серебра – например, жёлтый CdS , жёлтая и красная модификации HgO , черный Ag_2O ... Но в этих веществах нет ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ : взаимодействие в них ковалентное.

2) Образование большого числа комплексных соединений за счет свободных орбиталей на d -подуровнях.

Например, для Co (III) характерны октаэдрические комплексы разного электронного строения в зависимости от природы лиганда (рис. 10.3).

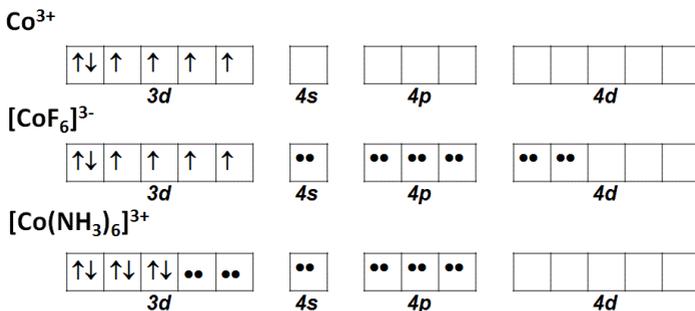


Рис. 10.3. Электронное строение иона Co^{3+} и его комплексных соединений. Стрелками показаны собственные электроны центрального иона, точками – электронные пары лигандов

3) Переменные степени окисления.

В зависимости от характера расщепления d -подуровня устойчивыми становятся разные электронные конфигурации, связанные с полностью заполненными, свободными или наполовину заполненными верхним и нижним энергетическими уровнями (рис. 10.4). Поэтому в разном окружении центрального атома переходного элемента стабилизируются разные степени окисления.

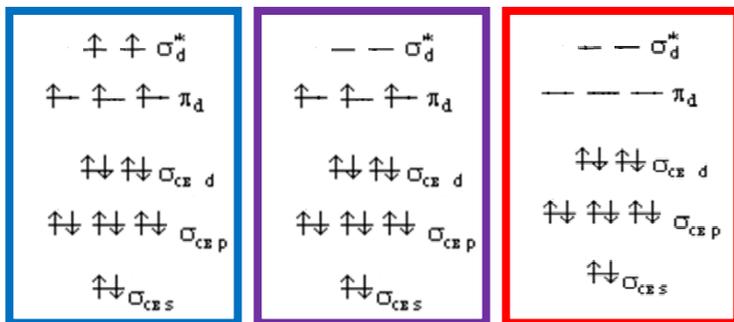


Рис. 10.4. Слева направо: энергетические диаграммы молекулярных орбиталей Mn^{+2} (два наполовину заполненных уровня), Mn^{+4} (один наполовину заполненный уровень + один свободный), Mn^{+7} (два свободных уровня)

Цинк, кадмий, ртуть

У этих элементов d -подуровень предпоследнего энергетического слоя полностью заполнен. Полностью заполненные подуровни наиболее устойчивы. Поэтому d -электроны цинка и ртути не принимают участия в химических связях. Отсюда высшая степень окисления +2 (по числу внешних s -электронов). Ртуть также способна проявлять степень окисления +1 в соединениях с кластерным (т. е. имеющим ковалентные связи металл-металл) катионом Hg_2^{2+} .



Рис. 10.5. Цинк и ртуть

Ртуть (рис. 10.5) – единственный металл, жидкий при обычных условиях ($T_{пл} -39^{\circ}C$). Сплавы ртути – амальгамы – образуются при простом контакте ртути с металлом в обычных условиях. Ртуть запрещено перевозить в самолётах, т. к. она быстро разрушает алюминий, переводя его в амальгаму. Один из методов выделения золота из руды основан на образовании амальгамы золота.

Ртуть легко испаряется даже при обычных условиях, имея высокое давление паров (хотя $T_{\text{кип}} = 357^\circ\text{C}$). Пары ртути ядовиты, поэтому ртуть надо срочно собрать или перевести в нелетучие соединения (например, с помощью порошка серы или раствора FeCl_3). Все соединения ртути также ядовиты, но они, в отличие от её паров, не могут попасть в организм при вдыхании.

Агрегатное состояние влияет на активность в реакциях: так, цинк с серой реагируют только при нагревании, а цинк с бромом или ртуть с серой – при комнатной температуре, несмотря на то, что ртуть в целом гораздо слабее проявляет восстановительные свойства, чем цинк.

В электрохимическом ряду напряжений ртуть стоит правее водорода и растворяется лишь в кислотах-окислителях (в зависимости от количества ртути могут образовываться соли ртути (I) или (II)). **Цинк** же – весьма активный восстановитель, хорошо взаимодействует как с кислотами, так и с растворами щелочей. До 40 % мирового производства цинка идет на защиту стали от коррозии (защита происходит благодаря образованию гальванической пары с железом, на котором концентрируется частичный отрицательный заряд). Кадмий менее активно взаимодействует с кислотами, в щелочах нерастворим.

Оксид цинка ZnO – тугоплавкий белый порошок, нерастворимый в воде, основа краски «цинковые белила». Проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах. Ему соответствует белый же гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (рис. 10.6).



Рис. 10.6. ZnO и $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Оксид кадмия CdO – амфотерный, может иметь разную окраску в зависимости от модификаций, примесей и дефектов – встречается от бесцветного до чёрного (через жёлтый, оранжевый, красный...). Гидроксид кадмия белый.

Оксид ртути (II) HgO – красное или жёлтое (в зависимости от кристаллической модификации) твёрдое вещество, при нагревании распадающееся на ртуть и кислород. Проявляет основные свойства. Образуется при взаимодействии ртути с кислородом при умеренном нагревании или при действии щёлочи на растворы солей ртути (II) (гидроксид не существует!).

Оксид ртути (I) Hg_2O – буровато-чёрный осадок, образующийся при добавлении щёлочи к растворам солей ртути (I). Проявляет основные свойства. Соответствующий гидроксид также не существует.

Кроме ZnO , в качестве основы для красок используют ярко-жёлтый CdS («кадмий жёлтый») и красный HgS (киноварь – природный минерал) (рис. 10.7).



Рис. 10.7. CdS и HgS

Медь, серебро, золото

Это, наверное, три самых красивых металла (рис. 10.8). Медь – единственный металл красного цвета. Золото – один из двух жёлтых.



Рис. 10.8. Медь, серебро, золото

Вследствие особой устойчивости полностью и наполовину заполненных подуровней у атомов этих элементов происходит проскок электрона с внешнего уровня на предыдущий, и их электронная конфигурация $...d^{10}s^1$. Отсюда следует степень окисления +1. Медь также проявляет степень окисления +2, стабилизирующуюся в квадратном окружении, возможна и +3.

Медь реагирует с кислородом и серой при нагревании, образуя производные Cu (II) при сравнительно низкой температуре и Cu (I) при высокой. С галогенами получают галогениды меди (II) (при очень высоких температурах разлагающиеся с образованием галогенидов меди (I)), и только с иодом – иодид меди (I). Серебро вообще не взаимодействует с кислородом, реакции с галогенами обратимы (особенно с

иодом), на свету галогениды серебра разлагаются особенно заметно (рис. 10.9). Ранее разложение AgBr под действием света использовалось для получения изображения в черно-белой фотографии.

Находясь правее водорода в электрохимическом ряду напряжений (E° для $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0,35 \text{ В}$, $\text{Ag}^+/\text{Ag} +0,80 \text{ В}$, $\text{Au}^+/\text{Au} +1,68 \text{ В}$), эти металлы не взаимодействуют с кислотами, анионы которых не проявляют окислительных свойств (а золото растворяется только в царской водке).

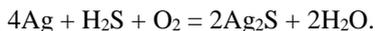
Но медь (I) образует настолько прочные хлоридные комплексы, что реакция с концентрированной HCl всё-таки возможна:



В сухом воздухе медь реагирует с поверхностью с кислородом, покрываясь тончайшей оксидной плёнкой Cu_2O , которая препятствует дальнейшему окислению. Из-за этого цвет меди, только что полученной либо промытой кислотой для удаления оксида, и меди, постоявшей на воздухе, различается. Чистая медь скорее розовая, чем красная (рис. 10.10).

В присутствии углекислого газа и паров воды медь покрывается зеленоватым налётом ($\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ («патиной»).

Серебро медленно чернеет на воздухе в присутствии следов сероводорода:



Оксиды и гидроксиды. Медь образует оксиды CuO (черный) и Cu_2O (красный), нерастворимые в воде. Оба считаются основными.

Однако синий гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ способен заметно растворяться в концентрированной щёлочи, давая комплексные тетрагидроксокупраты $\text{M}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ и таким образом проявляя амфотерные свойства. Обратите внимание, что истинный гидроксид меди имеет именно синюю окраску. Голубой гелеобразный осадок, выпадающий из растворов солей меди в недостатке щёлочи – это основная соль меди (рис. 10.11).

Гидроксид CuOH неустойчив и при попытке получения быстро разлагается до оксида. Однако он все же стабильнее, чем AgOH , и его желтую окраску можно наблюдать (рис. 10.12) при добавлении раствора щелочи к CuCl . Он также образуется как промежуточный продукт взаимодействия гидроксида меди (II) с

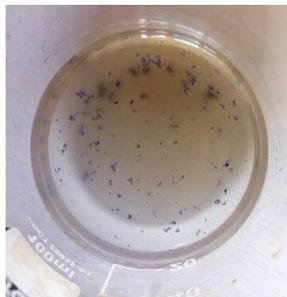


Рис. 10.9. Частички серебра, образовавшиеся в осадке AgCl на свету



Рис. 10.10. Медь, промытая кислотой

альдегидами (альдегиды легко окислить даже такими слабыми окислителями, как $\text{Cu}(\text{OH})_2$).



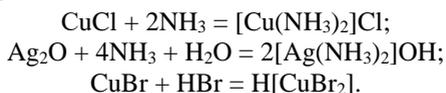
Рис. 10.11. Основная соль меди (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$



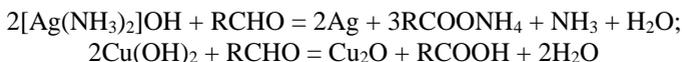
Рис. 10.12. Образование $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при добавлении щелочи к CuCl_2 и при окислении глюкозы гидроксидом меди (II)

Оксид серебра чёрный, образуется при сливании растворов солей серебра с растворами щелочей. Гидроксида серебра не существует.

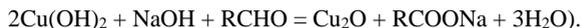
Бинарные **соединения меди (I) и серебра** – твёрдые кристаллические вещества, в большинстве своем нерастворимые в воде, но обычно растворимые в растворах аммиака с образованием аммиачных комплексов; галогениды растворяются в концентрированных галогеноводородных кислотах также благодаря комплексообразованию. Эти комплексные соединения неокрашены.



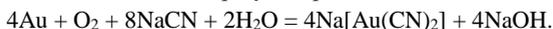
Соединения меди (I) окислительных свойств не проявляют, напротив, являются восстановителями, на воздухе быстро окисляясь до степени окисления +2, что легко наблюдать по появлению голубой окраски. А вот гидроксид диамминсеребра, более известный как «водно-аммиачный раствор оксида серебра», окисляет альдегиды, так же как $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (рис. 10.13):



(последнюю реакцию правильнее записывать по-другому, т. к. она идет в щелочной среде:



Рассматриваемые элементы образуют прочные цианидные комплексы:



Раствор цианида используют для извлечения золота из породы. Потом комплексное соединение восстанавливается под действием цинка, и снова получается золото.

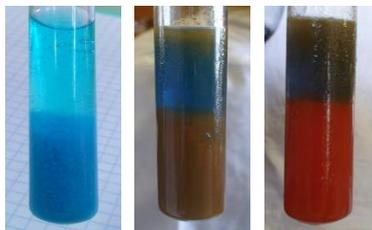
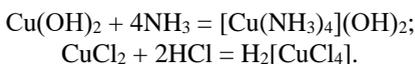


Рис. 10.13. Протекание реакции $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с альдегидом в щелочной среде, в конце образуется красный Cu_2O

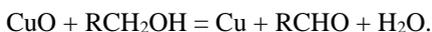


Рис. 10.14. Комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ в растворе

Обратите внимание, что координационное число во всех комплексах Э (I) равно 2. Cu (II) образует квадратные комплексы с КЧ 4 (рис. 10.14):



Соединения Cu (II) – слабые окислители. Выше рассмотрено окисление альдегидов с помощью $\text{Cu}(\text{OH})_2$. CuO окисляет спирты до альдегидов или кетонов, но его окислительные свойства меньше, и альдегиды далее не окисляются:



Дигалогениды меди при нагревании разлагаются на моногалогенид и галоген. Из-за этого окрашивание пламени галогенидами меди, применяемое в химическом анализе, может быть разным в зависимости от температуры пламени: CuCl_2 придает ему зелёную окраску, а образующийся в горячем пламени CuCl – синюю (рис. 10.15).

Золото не склонно вступать в реакции, но если оно образует соединения, то чаще всего в **степени окисления +3**. Так, золото реагирует с бромом с получением AuBr_3 , растворяется в царской водке с образованием AuCl_3 (точнее, комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$). Медь также возможно окислить до степени окисления +3: например, пероксид водорода окисляет $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде, надпероксид калия при нагревании с CuO дает KCuO_2 – метакупрат (III) калия. Ортокупрат (III) лантана LaCuO_3 – основа целой линейки высокотемпературных сверхпроводников. Соединения Cu (III) окрашены в бурые оттенки (рис. 10.16).



Рис. 10.15. Окраска пламени, обусловленная ионами Cu^{2+} и Cu^+

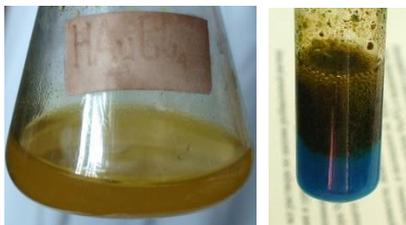


Рис. 10.16. $H[AuCl_4]$ и окисление $Cu(OH)_2$ пероксидом водорода

Железо, кобальт, никель

Общее число валентных электронов у железа 8, у кобальта 9, а у никеля 10, но теоретически возможные высшие степени окисления не реализуются. Устойчивые степени окисления *d*-металлов не так прямо зависят от электронной конфигурации, как у элементов главных подгрупп.

Железо, кобальт, никель – ферромагнетики, т. е. могут обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля (рис. 10.17). При нагревании они переходят в парамагнитное состояние, т. к. магнитные моменты разупорядочиваются. Соответствующие переходу значения температуры Кюри $T_c = 786^\circ\text{C}$ для Fe, 1121°C для Co, 358°C для Ni.



Рис. 10.17. Слева направо: железо, кобальт, никель. Пластинки металлов, поставленные на магнит, удерживаются магнитным полем в вертикальном положении, а мельчайшие частицы железного порошка стремятся расположиться по силовым линиям

Железо – самый известный металл и основной конструкционный материал современной техники, по распространенности в земной коре занимает второе место среди металлов (после алюминия).

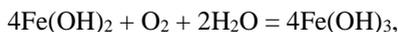
Железо – довольно активный металл. Во влажном воздухе легко окисляется и покрывается рыхлым бурым налётом ржавчины $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, интенсивно корродирует в воде. Кобальт и никель обладают большей

коррозионной стойкостью, чем железо: стандартные электродные потенциалы увеличиваются в ряду Fe –0,47 В, Со –0,29 В, Ni –0,23 В (с увеличением заряда ядра улучшается удерживание внешних электронов). Вода и воздух на кобальт и никель не действуют.

Железо легко взаимодействует с разбавленными кислотами, образуя аквакомплексы Fe (II), в кислотах-окислителях растворяется с образованием производных Fe (III). При высоких концентрациях кислот-окислителей происходит пассивация железа, при этом на поверхности железа формируется плёнка оксида – прочная, в отличие от ржавчины, которая из-за своей рыхлости не препятствует дальнейшему окислению железа. Кобальт и никель более устойчивы к разбавленным кислотам.

При нагревании железо взаимодействует практически со всеми неметаллами. Активные неметаллы (фтор, хлор, бром) образуют производные Fe (III), менее активные (иод, сера) – Fe (II). Впрочем, в реакции с иодом железо даёт Fe₃I₈ – смешанный иодид Fe (II, III), но в школьных учебниках обычно пишут FeI₂. Основным продуктом горения железа в кислороде – Fe₃O₄. Кобальт и никель взаимодействуют с неметаллами, как правило, при более высокой температуре, при этом получают производные Э (II) (кроме СоF₃).

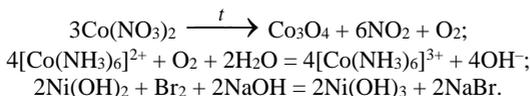
Устойчивость степени окисления +3 от железа к никелю понижается, а +2, наоборот, возрастает. Эта тенденция также связана с ростом заряда ядра от железа к никелю и, как следствие, с ростом притяжения внешних электронов к ядру. Так, соединения железа (II) – восстановители, в растворах легко окисляются на воздухе:



а соединения железа (III) многообразны и в большинстве своем устойчивы.

Для кобальта и никеля устойчива степень окисления +2.

Со (III) можно получить в окислительной среде, а Ni (III) – только под действием мощных окислителей:



Образование оранжевого комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (рис. 10.18) можно применять для обнаружения соединений кобальта.

Со (III) и Ni (III) проявляют сильные окислительные свойства, ярче выраженные у Ni (III). Если устойчивые соединения Со (III) образуются довольно легко (например, тот же $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Со₃O₄), то у Ni (III) с этим проблемы.

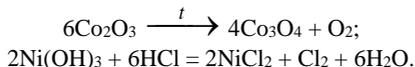
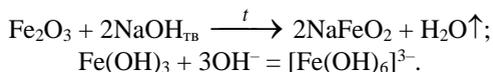


Рис. 10.18.
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
в растворе

По кислотно-основным свойствам оксиды и гидроксиды Э (II) и Э (III) являются слабоосновными. Соединения железа (III) проявляют также слабые кислотные свойства, образуя ферриты при сплавлении или гексагидроксоферраты в концентрированных щелочах. Так что на примере железа мы снова видим тенденцию уменьшения основных и роста кислотных свойств соединений с увеличением степени окисления.



Последняя реакция часто остается незаметной, т. к. образующийся гидроксокомплекс не имеет окраски, а бурый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (рис. 10.19) растворяется лишь в небольшой степени.



Рис. 10.19. $\text{Fe}(\text{OH})_3$

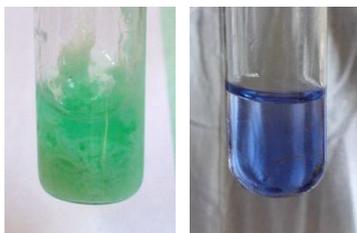


Рис. 10.20. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

Теоретически оксиды и гидроксиды Co (III) и особенно Ni (III) должны были бы проявлять кислотные свойства более ярко, чем Fe (III), однако их сильная окислительная активность затрудняет исследование кислотной природы.

Гидроксиды кобальта и никеля (II) являются менее сильными основаниями, чем гидроксид железа (II) (табл. 10.1).

Таблица 10.1. Константы диссоциации гидроксидов железа, кобальта, никеля

	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
K^b_2	$1,82 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ салатного цвета, в растворе аммиака растворяется с образованием светло-синего комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (рис. 10.20).

Относительно $\text{Co}(\text{OH})_2$ долго бытовало заблуждение, что он существует в двух модификациях – синей и розовой. Истинный гидроксид имеет розовый цвет. Но в осадок часто выпадает синяя основная соль кобальта. При стоянии под слоем раствора, особенно в избытке щелочи, она постепенно переходит в гидроксид (рис. 10.21).

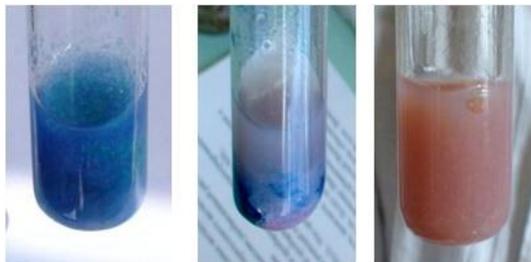


Рис. 10.21. Переход основной соли кобальта в гидроксид

В аммиаке $\text{Co}(\text{OH})_2$ растворяется с образованием комплекса, сразу окисляющегося до $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Чистый $\text{Fe}(\text{OH})_2$ белого цвета, однако он начинает окисляться уже в момент получения, и наблюдается в лучшем случае серо-зелёный осадок, а чаще чёрный, приближающийся по составу к Fe_3O_4 .

Чтобы получить как можно более чистый $\text{Fe}(\text{OH})_2$, нужно твёрдую соль Мора ополоснуть разбавленной серной кислотой, приготовить свежий раствор на прокипячённой (для удаления кислорода) и охлаждённой в закрытом сосуде воде, а затем добавить очень концентрированный раствор щёлочи. Тогда небольшое количество примеси Fe (III) практически полностью перейдёт в раствор в виде $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, и осадок почти не будет содержать Fe (III).



Рис. 10.22. $\text{Fe}(\text{OH})_2$, приготовленный описанным путём

Соли Э^{2+} в растворах и кристаллогидратах содержат аквакомплекс $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В случае железа он почти бесцветен (слабо зеленоватый), у кобальта розовый, у никеля зелёный (рис. 10.23).



Рис. 10.23. Растворы солей Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

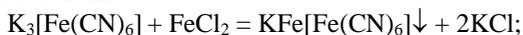
Соли железа (III) чаще всего окрашены в бурый цвет, растворы жёлтые или оранжевые, однако истинный аквакомплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ практически бесцветен (бледно-розовый) (рис. 10.24). Окраска появляется

за счет частичного гидролиза и возникновения интенсивно окрашенных основных солей. Чистый аквакомплекс можно наблюдать в твердых кристаллогидратах ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).



Рис. 10.24. Раствор хлорида железа (III) и кристалл железозециевых квасцов $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в растворе

Качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} – образование тёмно-синего осадка берлинской лазури (она же турнбулева синь) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (рис. 10.25) при взаимодействии с раствором красной $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и жёлтой $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ кровавых солей рис. 10.26, 10.27), соответственно.



Раньше считалось, что берлинская лазурь и турнбулева синь – разные вещества, т. е. что в первой реакции образуется $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, а во второй – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, однако проведённые исследования показали, что состав и строение продуктов одинаковы, причем катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} распределены между внутренней и внешней координационными сферами статистически.



Рис. 10.25. $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Ион железа (III) образует ярко окрашенное в кроваво-красный цвет комплексное соединение (рис. 10.28) – роданид железа $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$, что также широко используется в аналитической химии.



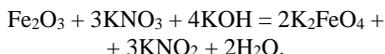
Рис. 10.26. Красная кровавая соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в твёрдом виде и раствор



Рис. 10.27. Жёлтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ в твёрдом виде и раствор

Известен и роданидный комплекс кобальта (II) $[Co(SCN)_4]^{2-}$ синего цвета, однако он менее устойчив и гораздо менее интенсивно окрашен. Синюю окраску можно достаточно чётко наблюдать лишь при сливании концентрированных растворов соли кобальта и роданида, а для получения аналитического сигнала в реальном анализе приходится экстрагировать комплексное соединение изоамиловым эфиром.

Сильные окислители в щелочной среде окисляют соединения Fe (III) до **ферратов** – солей несуществующей кислоты H_2FeO_4 :



Ферраты имеют малиновую или фиолетовую окраску. По строению и растворимости в воде они подобны сульфатам и хроматам, по окислительным свойствам напоминают перманганаты: $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,5$ В, $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 1,7$ В. В кислой среде ферраты разрушаются (в нейтральной тоже, но медленнее), превращаясь в соединения Fe (III) с выделением кислорода:



Еще одно интересное соединение железа – **ферроцен**, оранжевые кристаллы. Ион металла со степенью окисления +2 находится в нём между двумя параллельными циклопентадиенильными кольцами, свободно вращающимися вокруг соединяющей их оси (рис. 10.29).

Циклопентадиен, приняв электрон, приобретает сопряжённую систему из шести p -электронов и становится ароматическим, поэтому ферроцен вступает в реакции электрофильного замещения, причем благодаря повышенной электронной плотности – лучше бензола. Кроме того, ферроцен легко и обратимо окисляется до катион-радикала ферроценя (кислородом воздуха в кислой среде, перекисью водорода, иодом, хлоридом железа (III) и т. п.). Разбавленные растворы солей ферроценя окрашены в синий цвет, концентрированные – в красный.

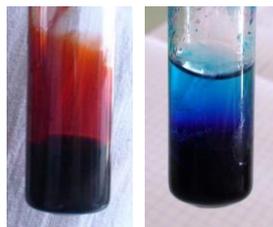


Рис. 10.28. Роданидные комплексы Fe (III) и Co (II) (последний – в концентрированном растворе)

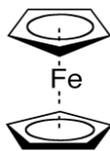


Рис. 10.29. Структура ферроцена

Существуют и другие металлоцены – с никелем, хромом, марганцем, ванадием, рутением, осмием. Ферроцен используется в качестве антидетонационной добавки к бензину.

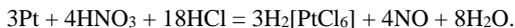
Соединения железа, кобальта и никеля являются основой для ряда минеральных красок (рис. 10.30). Охра – природный пигмент из смеси гидроксида или оксида железа (III) с глиной: чем выше содержание гидроксида, тем ближе окраска к жёлтому, а чем выше доля Fe_2O_3 , тем ближе к красному. На основе кобальта делают синие и зелёные краски. Аллюминат кобальта, образующийся по реакции оксида кобальта (серо-чёрная исходная краска) с алюмосиликатами (полевой шпат и каолин, входящие наряду с кварцем в массу для приготовления гжельской керамики), придаёт синий цвет гжельской росписи.



Рис. 10.30. Красная охра (гематит Fe_2O_3), жёлтая охра (гётит $FeOOH$), тенарова синь $Co(AlO_2)_2$, зелень Ринмана $CoZnO_2$

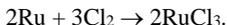
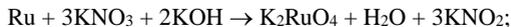
Нельзя не сказать несколько слов о более тяжёлых аналогах железа, кобальта и никеля. Из них наиболее активен **палладий** (хотя, безусловно, гораздо пассивнее своего аналога никеля!). Он растворяется в горячих концентрированных азотной и серной кислоте, в отличие от родия и рутения, а с царской водкой реагирует при комнатной температуре. Взаимодействует также с галогенами и халькогенами (обычно при нагревании). Оксид PdO образуется при нагревании мелкодисперсного палладия в кислороде выше $700^\circ C$, но если нагреть чуть сильнее, разлагается. Палладий прекрасно растворяет молекулярный водород, это характерно и для никеля и платины, но объём поглощаемого водорода и способность его отдавать при нагревании у них меньше.

Платина похожа на палладий, но более инертна. С царской водкой она образует комплексный ион с координационным числом 6 (рис. 10.31):



Гексафторид платины, получаемый сжиганием платины во фторе под давлением (без избыточного давления образуется PtF_4) – один из сильнейших окислителей. Он способен окислить молекулы кислорода и ксенона до $O_2[PtF_6]$ и $Xe[PtF_6]$.

Рутений же весьма неактивен. Он не растворяется ни в кислотах, ни в царской водке, реагируя с немногими веществами – например, с хлором выше $400^\circ C$ и со смесью щёлочи и нитрата при сплавлении (получаются рутенаты):



Аналог рутения, **осмий**, менее инертен: он при нагревании реагирует также с азотной и серной кислотами, царской водкой, многими неметаллами. Осмий – самый тяжёлый металл (его плотность 22,61 г/см³).



Рис. 10.31. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

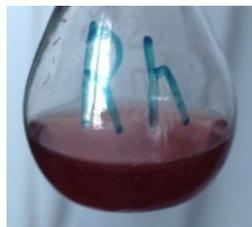


Рис. 10.32. $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$

Элементы середины триад – **родий** и **иридий**, аналоги кобальта – так же, как и кобальт, привлекают окрасками своих соединений. Многие соединения Rh (III) (а именно эта степень окисления устойчива для родия) имеют тёмно-розовый цвет (рис. 10.32), от чего произошло название элемента. Они образуются, например, при взаимодействии с хлором в присутствии хлоридов:



Впрочем, оксид родия Rh_2O_3 зелёный, а гидроксид $\text{Rh}(\text{OH})_3$ чёрный.

Иридий образует синие соединения IrS , Ir_2O_3 , IrBr_4 , а также IrCl_2 , IrCl_3 , IrBr_3 разных оттенков зелёного. Правда, получить их нелегко: даже с таким активным неметаллом, как фтор, иридий взаимодействует лишь выше 400°C.

Марганец

Марганец покрывается с поверхности оксидной плёнкой MnO_2 , которая придает ему коричневатый оттенок (рис. 10.33).

По химическим свойствам марганец напоминает алюминий. Марганец активно взаимодействует с кислотами ($E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ В}$). Мелко раздробленный марганец даже вытесняет из воды водород, при этом образуется малорастворимый гидроксид марганца (II).



Рис. 10.33. Марганец

Порошок марганца очень активен, легко взаимодействует при нагревании с кислородом, серой, галогенами. Фтор окисляет марганец до MnF_3 и

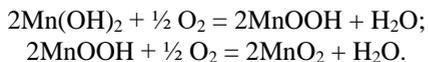
MnF_4 , кислород – до MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , другие неметаллы – с образованием производных $Mn(II)$. Однако обычный (нераздробленный) марганец даже при нагревании на воздухе окисляется с трудом из-за оксидной плёнки, препятствующей дальнейшему окислению металла. При действии на марганец концентрированной азотной кислоты оксидная плёнка упрочняется, и металл пассивируется.

MnO и Mn_2O_3 – основные оксиды, MnO_2 амфотерен, а Mn_2O_7 – ангидрид сильной марганцевой кислоты $HMnO_4$.

Оксид марганца (II) MnO – серо-зелёный полупроводник, нерастворимый в воде. Получают его восстановлением водородом других оксидов марганца. Ему соответствует гидроксид $Mn(OH)_2$, выпадающий при сливании растворов солей Mn^{2+} с растворами щелочей в виде бежевого осадка, быстро темнеющего из-за окисления (рис. 10.34):



Рис. 10.34. Окисление $Mn(OH)_2$



Оксид марганца (III) Mn_2O_3 получается при окислении MnO или восстановлении MnO_2 , при нагревании разлагается с образованием Mn_3O_4 . Катион Mn^{3+} неустойчив и в кислой среде диспропорционирует:

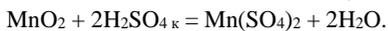
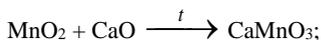


Диоксид марганца MnO_2 – один из немногих примеров устойчивых соединений $Mn(IV)$, минерал пиролюзит (рис. 10.35). Это чёрно-бурое твёрдое вещество, нерастворимое в воде и вообще довольно инертное.



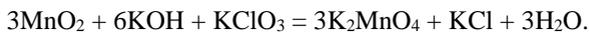
Рис. 10.35. Пиролюзит

Амфотерность диоксида марганца выражена слабо и проявляется главным образом при сплавлении с твёрдыми кислотными и щелочными реагентами.

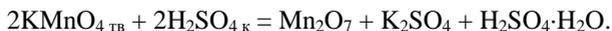


$Mn(SO_4)_2$ чёрный, в воде переходит в $Mn_2(SO_4)_3$, выделяя кислород.

MnO_2 – довольно энергичный окислитель, его используют в лабораторной практике для получения хлора окислением соляной кислоты. Однако в сильнощелочной среде его можно окислить до манганата:



Марганцевый ангидрид Mn_2O_7 – неустойчивое соединение, зелено-вато-бурая маслянистая жидкость. Уже при $0^\circ C$ она разлагается со взрывом. Является сильным окислителем. Получить Mn_2O_7 можно, чрезвычайно аккуратно (при охлаждении!) приливая концентрированную серную кислоту к твердому перманганату калия.



Сильная ($K = 10^{-1}$) марганцевая кислота $HMnO_4$ может быть получена при взаимодействии Mn_2O_7 с водой, но существует лишь в растворах с концентрацией не более 20 %. Ее соли – перманганаты (рис. 10.36) – сильные окислители. В кислой среде они восстанавливаются до Mn^{2+} , в нейтральной и щелочной – до MnO_2 , в сильнощелочной – до манганатов MnO_4^{2-} .



Рис. 10.36. $KMnO_4$ и его раствор



Рис. 10.37. Раствор манганата

При нагревании перманганат калия разлагается с выделением кислорода, что может использоваться для получения кислорода в демонстрационных целях:



При этом наряду с диоксидом марганца образуется манганат калия. **Манганаты** имеют тёмно-зелёную окраску (рис. 10.37), в растворе существуют лишь в сильнощелочной среде. В нейтральной и кислой средах они диспропорционируют:



Манганаты – также сильные окислители.

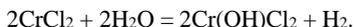
Что сказать об аналогах марганца? **Технеций** не существует в природе, это радиоактивный элемент. А **рений** – редкий и дорогой металл. Он похож на платиновые металлы: тугоплавок, малоактивен, твёрд. Если рений все же вступает в реакции, то образует производные с более высокими степенями окисления, чем марганец в подобных реакциях. Так, при взаимодействии с кислородом получается Re_2O_7 , с азотной кислотой – $HReO_4$, с хлором – $ReCl_6$. Рений используется, например, в составе катализатора риформинга углеводородов.

Хром

Устойчивость хрома (рис. 10.38) к коррозии, как и у многих других металлов, связана не с пассивностью самого хрома (он довольно хороший восстановитель: $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,91 \text{ В}$), а с наличием на его поверхности оксидной плёнки. Кислоты-окислители пассивируют хром, окисляя его до Cr_2O_3 и упрочняя таким образом оксидную плёнку.

При нагревании хром взаимодействует с галогенами, серой, кислородом, давая производные Cr (III), более слабые окислители (например, иод) окисляют его до Cr (II). Кислоты-неокислители также реагируют с хромом до Cr^{2+} . Но чаще соединения Cr (II) получают в растворе восстановлением Cr (III) водородом в момент выделения.

Аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ голубого цвета (рис. 10.39) в растворах легко окисляются кислородом воздуха, а при отсутствии окислителя постепенно восстанавливают воду:



Чёрный CrO и жёлтый $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – основные. Гидроксид быстро окисляется сразу после получения, оксид переходит в Cr_2O_3 при 100°C .

Степень окисления +3 – самая устойчивая у хрома.

Соли образуют аквакомплекс фиолетового цвета (рис. 10.40). Однако в растворах происходит обмен лигандами между внутренней и внешней координационными сферами. Так, растворы хлорида хрома (III) часто имеют зелёную окраску из-за присутствия комплексов $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ (тёмно-зелёный) и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (светло-зелёный).



Рис. 10.38. Хром



Рис. 10.39. Раствор CrCl_2



Рис. 10.40. Соединения с комплексными ионами $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$

Гидроксид хрома (III), осаждаемый щелочами из растворов солей (рис. 10.41), имеет переменный состав, более адекватно выражаемый формулой $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от условий получения варьируется его состав, структура и цвет (от серо-синего до серо-зелёного).



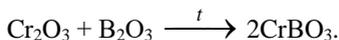
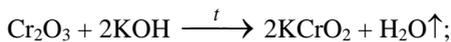
Рис. 10.41. Гидроксид хрома (III), выпадающий из разных растворов

Свежеполученный гидроксид хрома легко растворяется в кислотах, щелочах (с образованием зелёных тетра- и гексагидрохроматов), растворе аммиака (с образованием фиолетового комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) (рис. 10.42). При стоянии осадок частично дегидратируется, приближаясь по составу к Cr_2O_3 , и теряет активность.



Рис. 10.42. $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ над осадком $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Оксид хрома (III) – тугоплавкое твёрдое вещество зелёного цвета, применяемое для изготовления красок, а также в качестве абразива. Cr_2O_3 имеет прочную кристаллическую структуру корунда, химически инертен, нерастворим в воде, кислотах и щелочах. Его амфотерные свойства проявляются только при сплавлении:



Оксид хрома (VI) CrO_3 – вещество красного цвета (рис. 10.43), сильный окислитель, кислотный оксид, реагирующий с водой с образованием хромовой и дихромовой кислот. Получить CrO_3 можно так же, как Mn_2O_7 :

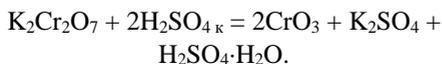


Рис. 10.43. CrO_3

Однако, если не подвергать CrO_3 воздействию восстановителей, он вполне устойчив при обычных условиях, в отличие от Mn_2O_7 .

Соответствующие ему кислоты – сильные (для H_2CrO_4 $K_1 = 10$). Хромовая кислота склонна к полимеризации при увеличении кислотности среды (рис. 10.44):

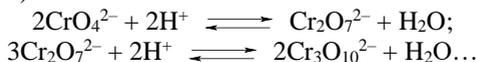


Рис. 10.44. Растворы хромата CrO_4^{2-} , дихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и трихромата $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$

С ростом степени полимеризации окраска анионов сдвигается в красную часть спектра и увеличиваются их окислительные свойства. Дихромат – сильный окислитель в кислой среде ($E^\circ = 1,33$ В), продукт его восстановления – Cr^{3+} . Хромат существенно слабее как окислитель ($E^\circ = -0,13$ В при восстановлении до $\text{Cr}(\text{OH})_3$). В щелочной среде, напротив, Cr (III) несложно окислить до хромата, например:



Аналог хрома – **молибден** – довольно неактивен. С кислородом реагирует выше 400°C , с соляной и серной кислотами – только в горячем виде, с азотной кислотой и царской водкой без нагревания, но медленно (быстро – лишь при 100°C). Молибден, как это обычно для тяжёлых d -элементов, склонен проявлять более высокие степени окисления: так, при реакции с фтором получается бесцветная летучая жидкость MoF_6 , с кислородом – белый твёрдый MoO_3 (другой оксид, коричнево-фиолетовый MoO_2 можно получить при его восстановлении); с фтором, хлором и бромом возможно образование также MoHal_5 и MoHal_4 , с серой – MoS_2 и только с иодом – производное Mo (II) MoI_2 .



Рис. 10.45. Молибденовая синь

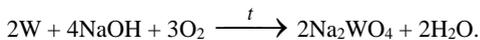
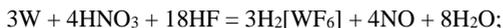
При восстановлении MoO_3 в растворе при pH около 4 образуются молибденовые сини (рис. 10.45) переменного состава – $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и т.п. Эта реакция используется в химическом анализе.

Растворением MoO_3 в щелочах получают молибдаты. Простой молибдат-ион MoO_4^{2-} , аналогичный хромату, существует лишь в щелочной среде, при подкислении легко и достаточно глубоко полимеризуется (могут образовываться $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и т. д.).

Молибден используется в основном для легирования сталей. Коэффициент теплового расширения молибдена почти одинаков с коэффициентом расширения стекла, поэтому его также применяют для электрических контактов, спаиваемых в стекло.

Вольфрам – самый тугоплавкий металл и имеет самую высокую среди металлов температуру кипения ($T_{\text{пл}} = 3422^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 5555^\circ\text{C}$). Около 1600°C хорошо поддаётся ковке и может быть вытянут в тонкую нить. Из вольфрама делают нити накаливания для лампочек.

Так же, как и его аналоги, вольфрам проявляет степени окисления от +2 до +6, причём +6 наиболее устойчива. Вольфрам еще менее активен, чем молибден, в обычных кислотах вообще не растворяется (стоит правее водорода в электрохимическом ряду напряжений). Растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот, а также в расплавах щелочей в присутствии окислителей:



Вольфраматы, как и молибдаты, бесцветны и склонны к полимеризации анионов. При подкислении вольфраматов выделяется вольфрамовая кислота (рис. 10.46), при нагревании разлагающаяся до соответствующего оксида:

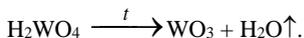
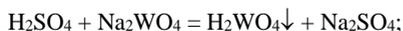


Рис. 10.46. Вольфрамовая кислота и вольфрамат натрия

Ванадий

Ванадий – серый тугоплавкий металл, отличается высокой химической стойкостью благодаря образованию защитной оксидной плёнки. Он применяется в качестве добавки к инструментальным и конструкционным сталям. Ванадий не корродирует в воде, в том числе морской, и в щелочных растворах. Исходя из значения электродного потенциала ($E^\circ(\text{V}^{2+}/\text{V}) = -1,18\text{ В}$), он должен реагировать с кислотами, но на холоду растворяется лишь в царской водке (образуя соли ванадила) и концентрированной HF , а в других концентрированных кислотах – только при нагревании. Ванадий взаимодействует с твердыми щелочами в присутствии окислителей. При нагревании он реагирует с неметаллами, окисляется кислородом и фтором до степени окисления +5 (на воздухе горит до VO_2), с хлором и углеродом дает соединения V (IV), с бромом, азотом и фосфором – V (III), образует сульфиды от VS до VS_2 и иодид VI_2 .

Оксид ванадия (V) V_2O_5 красно-оранжевого цвета (рис. 10.47) – вещество довольно инертное, но широко используемое в качестве катализатора. Он немного растворим в воде, светло-желтый раствор имеет кислую среду.

В щелочах V_2O_5 растворяется лучше с образованием метаванадатов MVO_3 (а при сплавлении с твердыми щелочами получают ортованадаты):

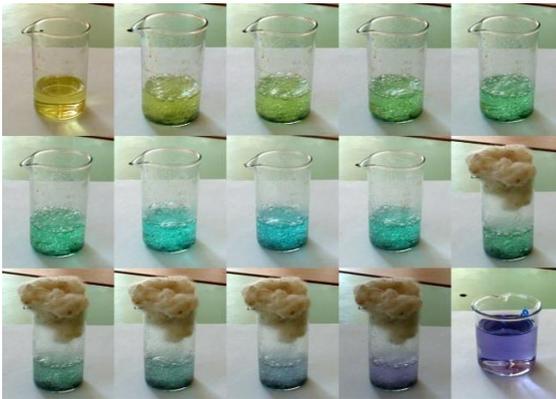
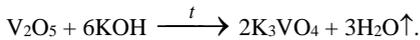
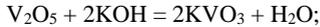


Рис. 10.49. Восстановление ванадата (восстановитель – $Zn + HCl$). Голубой $V(IV)$ постепенно образуется даже при доступе воздуха, а при изоляции от воздуха получается зеленый $V(III)$ и фиолетовый $V(II)$

При подкислении бесцветные ванадат-ионы полимеризуются с образованием желтых и оранжевых поливанадатов (рис. 10.48), вплоть до $V_2O_5 \cdot xH_2O$.

Если подкисленный раствор ванадата восстанавливать водородом в момент выделения без доступа воздуха, то постепенно в растворе образуются представители всех степеней окисления ванадия (рис. 10.49).

Соединения V (IV) наиболее устойчивы в обычных условиях. Оксид ванадия (IV) VO_2 синего цвета, амфотерный, его кислотные и основные свойства выражены примерно в равной мере. VO_2 нерастворим в воде, но легко растворяется в кислотах, при этом образуются голубой аквакомплекс ванадил-катиона VO^{2+} (рис. 10.50). Ванадилная группировка очень устойчива. При небольшом нагревании оксид ванадия растворяется и в щелочах с образованием бурых ванадатов (IV).

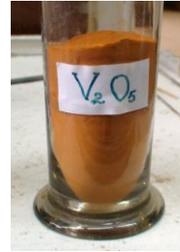


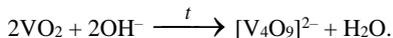
Рис. 10.47. V_2O_5



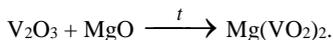
Рис. 10.48. Раствор поливанадатов



Рис. 10.50. Сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$



Оксид ванадия (III) чёрного цвета, амфотерный с преобладанием основных свойств. Он растворяется в кислотах с образованием зелёных растворов $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис. 10.51), но не реагирует с растворами щелочей. Взаимодействие с основными реагентами происходит лишь при сплавлении:



V (III) проявляет восстановительные свойства, V_2O_3 реагирует с кислородом при нагревании на воздухе, в растворах соли V^{3+} легко окисляются кислородом воздуха до V (IV).

Оксид ванадия (II) чёрный, основной, растворяется в кислотах. Фиолетовые растворы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 10.52) – очень сильные восстановители, они легко окисляются на воздухе до V^{3+} , а в отсутствие окислителя постепенно разлагают воду с выделением водорода.

Аналоги ванадия – ниобий и тантал – очень похожи по свойствам, поначалу их даже считали одним элементом. Оба они на воздухе покрываются защитной плёнкой оксида, которая упрочняется действием кислот-окислителем. Ниобий практически не реагирует с кислотами, за исключением HF и смеси плавиковой и азотной кислот (а также концентрированной серной кислоты выше 150°C), но растворяется в концентрированных щелочах с образованием ниобатов. Ниобий взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом, другими неметаллами, но только при высоких температурах. Тантал немного менее активен. Ниобаты и танталаты неокрашены, анионы часто полимеризованы.



Рис. 10.51. Ванадиево-аммониевые квасцы $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

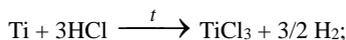


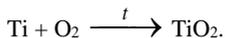
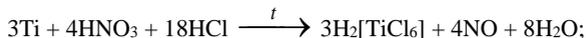
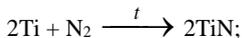
Рис. 10.52. Раствор соли V^{2+}

Титан

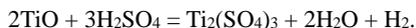
Титан – легкий серебристо-белый металл. Согласно электродному потенциалу ($E^\circ(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63 \text{ В}$), титан должен быть довольно активен. Но на поверхности титана находится защитная плёнка TiO_2 , поэтому при обычных условиях он не реагирует даже с азотной кислотой и царской водкой. Благодаря тугоплавкости и устойчивости к коррозии, сочетающимся с малой плотностью, титан используется для строительства самолётов, подводных лодок.

При нагревании активность титана возрастает. Он начинает растворяться в соляной кислоте с образованием Ti^{3+} , а также в царской водке и плавиковой кислоте с образованием комплексов $\text{H}_2[\text{TiHal}_6]$, реагировать с кислородом, азотом и галогенами. Активные окислители переводят титан в состояние Ti (IV).





Оксид титана (II) – твёрдое вещество золотисто-жёлтого цвета, получается восстановлением высшего оксида титана TiO_2 . В воде не растворяется, при растворении даже в обычных кислотах TiO окисляется до Ti (III), например:

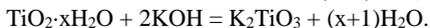
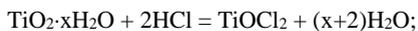


Оксид титана (III) – фиолетовое твёрдое вещество, точно так же нерастворимое в воде и получаемое из TiO_2 . Большинство соединений Ti (III) – сильные восстановители, их растворы легко окисляются кислородом воздуха, что можно проследить по исчезновению фиолетовой окраски (рис. 10.53).

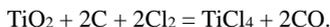
Оксид титана (IV) – тугоплавкое белое вещество, химически инертное. Благодаря этому оксид титана (IV) широко используется как наполнитель в производстве пластмасс, красок, резины, а также для изготовления жароупорной посуды. Он амфотерен, но не растворяется ни в воде, ни в холодных разбавленных кислотах, ни в щелочах. Единственное исключение – HF , растворяющая TiO_2 с образованием комплексного соединения:



При длительном нагревании TiO_2 медленно взаимодействует с кислотами, образуя производные титанила TiO^{2+} , а при сплавлении – со щелочами с образованием титанатов M_2TiO_3 . Более активен гидроксид титана (IV) $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, выпадающий при добавлении кислоты к растворам титанатов или при добавлении щёлочи к растворам солей титанила. Он достаточно легко растворяется в кислотах и лишь в небольшой степени – в щелочах:



Производные Ti^{4+} в водных растворах не существуют, т. к. такой катион имеет слишком высокий заряд и гидролизуется с образованием титанил-иона TiO^{2+} . Соединения типа TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ возможно получить лишь в неводной среде. Так, тетрагалогениды титана получают прокаливанием диоксида с углем в атмосфере галогена:



Однако тетрахлорид титана – не соль, а молекулярное соединение с ковалентными связями, бесцветная жидкость, похожая по свойствам на SiCl_4 .



Рис. 10.53. Ti^{3+} в растворе и TiN

Цирконий похож по свойствам на титан, однако благодаря большему радиусу катиона Zr^{4+} степень его гидролиза меньше, и можно выделить из растворов соединения типа $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$. Гафний существенно инертнее циркония и титана, не окисляется на воздухе вплоть до 1000 К. Ионный радиус Hf^{4+} меньше, чем Zr^{4+} .

Элементы побочной подгруппы III группы

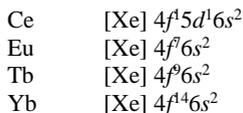
От скандия к актинию усиливается металлический характер элементов. Так, скандий амфотерен и напоминает алюминий, а его аналоги по свойствам ближе к щелочноземельным металлам. Скандий, как и алюминий, не реагирует с водой, а лантан медленно разлагает воду уже при обычных условиях (стандартный электродный потенциал лантана $-2,25$ В сравним с E° магния $-2,36$ В). Соединения Э (III) неокрашены. Оксиды – тугоплавкие белые кристаллы. В ряду гидроксидов от скандия к актинию увеличивается основной характер и растворимость в воде ($K^b_3 Sc(OH)_3 = 7,6 \cdot 10^{-10}$, $K^b_3 La(OH)_3 = 5,2 \cdot 10^{-4}$).

Лантаноиды по химическим свойствам напоминают лантан, они активны, реагируют с неметаллами, водой, кислотами (кроме плавиковой и фосфорной, пассивируясь в них за счет образования прочной плёнки нерастворимых фторидов и фосфатов). Энергия расщепления f -орбиталей в электрическом поле лигандов незначительна, поэтому окраска соединений лантаноидов менее интенсивна, чем у соединений $3d$ -элементов. Однако нельзя не отметить окраски солей празеодима, неодима и эрбия (рис. 10.54).



Рис. 10.54. Нитраты празеодима, неодима, эрбия

У большинства лантаноидов наиболее устойчива степень окисления $+3$ благодаря тому, что один из $4f$ -электронов легко возбуждается, переходя на $5d$ -подуровень, и становится валентным электроном. Европий и иттербий могут проявлять степень окисления $+2$, а церий и тербий $+4$ из-за стабильности f^0 -, f^1 - и f^{14} -конфигураций:



В отличие от лантаноидов, среди **актиноидов** немногие напоминают по свойствам актиний. В атомах легких актиноидов (от тория до кюрия) $5f$ - и $6d$ -орбитали очень близки по энергии. Электронную конфигурацию, например, протактиния можно представить и как $6d^37s^2$, и $5f^16d^27s^2$, и $5f^37s^2$, настолько близки эти состояния. Поэтому $5f$ -орбитали участвуют в образовании химических связей, и эти элементы подобны d -элементам, т. е. для них характерны переменные, порой высокие степени окисления (например, +7 у нептуния, табл. 10.2). Пока не было синтезировано большое число трансурановых элементов, ученые на основании данных о характерных степенях окисления склонялись к тому, что в 7-м периоде не будет семейства, подобного лантаноидам, и протактиний, уран и т.д. являются d -металлами.

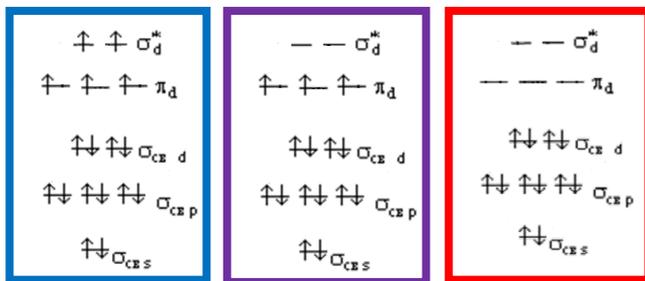
Таблица 10.2. Степени окисления актиноидов в соединениях

Элемент	Степени окисления	Электронная конфигурация
(Ac)	+3	... $6d^17s^2$
Th	+3, +4	... $6d^27s^2$
Pa	+3, +4, +5	... $5f^26d^17s^2$
U	+3, +4, +5, +6	... $5f^36d^17s^2$
Np	+3, +4, +5, +6, +7	... $5f^57s^2$

Однако далее энергия подуровней $5f$ и $6d$ расходится, степень окисления стабилизируется и становится равной +3 (у берклия также +4, как у тербия). Именно эти элементы, вторая половина актиноидов (ее иногда выделяют в подсемейство берклия), близки по свойствам к актинию, лантану и лантаноидам.

Задания

1. Почему все элементы побочных подгрупп – металлы?
2. Приведите пример сходства свойств между элементами главной и побочной подгруппы одной группы (кроме Cr и S). На этом же примере объясните, в чем различие между ними.
3. Какие еще частицы, кроме Mn^{+2} , Mn^{+4} , Mn^{+7} , соответствуют устойчивым электронным конфигурациям, изображенным на энергетических диаграммах?



- Почему цинк с серой реагирует только при нагревании, а цинк с бромом или ртуть с серой – при комнатной температуре?
- Напишите уравнения реакций ртути с серой и раствором FeCl_3 .
- Напишите минимум два уравнения реакций ртути с азотной кислотой.
- Какие металлы, кроме цинка, можно применить для защиты стали от коррозии?
- Напишите два уравнения реакций с участием CdO .
- Почему не образуется иодид меди (II)?
- Какой галогенид серебра наименее устойчив и почему? В чем это проявляется?
- Золото реагирует с бромом, растворяется в царской водке. Пероксид водорода окисляет $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в щелочной среде, надпероксид калия при нагревании с CuO дает метакупрат (III) калия. Напишите уравнения описанных реакций.
- Напишите уравнения реакций железа с разбавленной серной кислотой, разбавленной азотной кислотой.
- Напишите уравнения реакций железа и кобальта с хлором, серой.
- Приведите пример соединения Ni (III) и соединения Co (III), не упомянутых в тексте. Как их получить?
- Почему гидроксиды кобальта и никеля (II) являются менее сильными основаниями, чем гидроксид железа (II)?
- Напишите уравнения реакций, демонстрирующих основные свойства Mn_2O_3 ; окислительные свойства Mn_2O_7 .
- Напишите уравнения реакций, где окислителем выступает перманганат, восстанавливаясь до соли марганца; диоксида марганца; манганата.

18. Устойчивость каких изученных металлов к коррозии обусловлена не их пассивностью, а прочной оксидной плёнкой на их поверхности?

19. Напишите уравнения реакций хрома с хлором, иодом, серой, кислородом, 20 % H_2SO_4 , 30 % HNO_3 .

20. Изобразите структурные формулы хромовой, дихромовой, трихромовой кислот. Сравните их кислотные свойства.

21. Какова степень окисления молибдена в молибденовых синях $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$?

22. Похож ли ванадий на фосфор? Аргументируйте свою точку зрения.

23. Напишите уравнения реакций ванадия с фтором, хлором, бромом и иодом.

24. Почему ванадий и титан образуют ионы ванадил и титанил, а не обычные катионы? Какие еще элементы склонны к образованию подобных ионов?

25. Какой элемент напоминает титан в степени окисления +4? Приведите аналогии свойств соединений.

26. Как вы думаете, почему ионный радиус Hf^{4+} меньше, чем Zr^{4+} ? К различию в каких свойствах это приводит?

Инертные газы

Свойства элементов

Ранее, когда номер группы, в которую помещали элемент, определялся его наивысшей валентностью, а химические соединения инертных газов еще не были известны, их выделяли в нулевую группу (в соответствии с валентностью 0). Позже, с развитием представлений об электронном строении атома, номеру группы стало соответствовать число электронов на внешнем электронном уровне атома элемента (для инертных газов, за исключением гелия – 8). Кроме того, выяснилось, что некоторые из инертных газов вступают в химические реакции, причем их наивысшая валентность равна VIII (степень окисления +8). Таким образом, главная подгруппа 0 группы стала главной подгруппой VIII группы.

Из-за устойчивости электронных конфигураций (на внешнем уровне октет ns^2p^6 , а у гелия – $1s^2$) инертные газы не склонны вступать в химическое взаимодействие. Они имеют высокие потенциалы ионизации (табл. 11.1) и, следовательно, отдают свои электроны очень неохотно. Сродство к электрону отрицательно, и это говорит о том, что инертным газам невыгодно принимать электроны.

Таблица 11.1. Первый потенциал ионизации и сродство к электрону для инертных газов

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
R атома, нм	0,032	0,069	0,097	0,110	0,130	0,145
I_1 , кДж/моль	2372	2081	1521	1351	1170	1037
СЭ, кДж/моль	-21	-29	-35	-39	-41	-41

С ростом радиуса атома потенциалы ионизации закономерно уменьшаются. Если сравнить значения для криптона, ксенона и радона со значениями для некоторых типичных неметаллов (I_1 азота 1402 кДж/моль, кислорода 1314 кДж/моль), то можно заметить, что «оторвать» электрон от атомов этих инертных газов легче, чем от атомов азота или кислорода. Поскольку известны соединения азота и кислорода в положительных степенях окисления, это явилось доказательством принципиальной возможности существования соединений криптона, ксенона и радона в положительных степенях окисления. Очень неустойчивые соединения аргона могут существовать при низких температурах: например, есть сведения о гидрофториде аргона. Что же касается гелия и неона, получить их химические соединения вряд ли возможно.

Строение и физические свойства

Часто возникает путаница в терминологии: какое строение имеют инертные газы – атомное или молекулярное? Раз между узлами кристаллических решёток инертных газов существует только ван-дер-ваальсово взаимодействие и нет никаких ковалентных связей, то такие решётки относятся к молекулярным. Молекулы инертных газов одноатомны.

Трудно представить себе более компактную и симметричную молекулу, чем одноатомная. Из-за этого межмолекулярное взаимодействие в инертных газах очень слабое. Оно возрастает с увеличением размера молекулы, как и следует ожидать. Из-за крайне слабого взаимодействия у инертных газов очень маленький разрыв в температурах плавления и кипения (табл. 11.2): как только кристаллическая решётка разрушилась, в жидкости молекулы практически ничто не удерживает.

Таблица 11.2. Физические свойства инертных газов

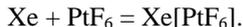
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-268,9	-246,0	-185,9	-153,2	-108,1	-61,9
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ (давл.)	-271,4	-248,6	-189,3	-157,4	-111,9	-71

При охлаждении жидкого гелия до 2,18 К при атмосферном давлении он переходит в сверхтекучее состояние. Вязкость гелия становится почти нулевой, и его слои перемещаются друг относительно друга практически без трения. Он способен течь даже вверх, «переползая» через края сосуда, и просачиваться через самые тонкие поры. Сверхтекучий гелий имеет огромную теплопроводность, поэтому его невозможно перевести в твёрдое состояние понижением температуры. Твёрдый гелий получен лишь при повышенном давлении (30 атм).

Хотя плотность гелия вдвое больше, чем водорода, его широко используют для наполнения аэростатов и зондов: ведь, в отличие от водорода, гелий не взрывоопасен. Кислородно-гелиевая смесь используется для дыхания водолазов, т. к. гелий растворяется в крови гораздо меньше азота, что позволяет избавиться водолазов от кессонной болезни. Другие инертные газы служат для создания защитных атмосфер в технике (например, при сварке или в лампах). Аргон и неон заполняют газоразрядные трубки (неон дает красное свечение, аргон – голубое). Из-за этого иногда возникает заблуждение, будто неон окрашен в красный цвет, а аргон в голубой. На самом деле все инертные газы бесцветны, свечение наблюдается лишь при пропускании разряда.

Химические свойства

Первая химическая реакция с участием инертного газа была проведена в 1962 г. – Н. Барглетт получил красные кристаллы гексафтороплатината ксенона:

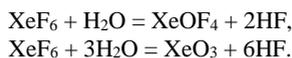


Криптон, ксенон и радон непосредственно реагируют с фтором. При этом криптон дает дифторид KrF_2 , устойчивый лишь при низких температурах, а ксенон последовательно образует XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . Установлено, что при взаимодействии радона с фтором получается химическое соединение, но его структура надежно не определена. Наиболее легко должен реагировать с фтором как раз радон, однако получение и изучение соединений радона затрудняет его радиоактивность: энергия радиоактивного распада разрушает химические связи с участием радона.

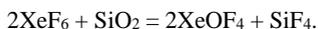
Фториды инертных газов

Фториды ксенона и криптона – бесцветные кристаллы. Наиболее устойчив тетрафторид ксенона. Фторид криптона является сильным фторирующим агентом, он самопроизвольно распадается при комнатной температуре на простые вещества.

Все фториды инертных газов подвержены гидролизу. При неполном гидролизе гексафторида ксенона образуется оксофторид, при полном – оксид:



Гексафторид ксенона легко реагирует с оксидом кремния, из-за чего его нельзя хранить в стеклянных ёмкостях:



Оксиды и кислоты

XeO_3 – твёрдое вещество, довольно взрывоопасное, хорошо растворимое в воде. Является кислотным оксидом, но образует гидроксенат-анионы лишь в щелочной среде:



Гидроксенаты медленно диспропорционируют с образованием перксенатов:



Соответствующая перксенатам ксеноновая кислота H_4XeO_6 не выделена. Это слабая кислота, поэтому XeO_6^{4-} в растворе гидролизует с образованием H_3XeO_6^- . Данная форма неустойчива и разлагается с выделением кислорода, за счет этого растворы перксенатов являются сильными окислителями. Из растворов можно

выделить нерастворимые перксенаты $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$.

XeO_4 – ангидрид ксеноновой кислоты, образуется при взаимодействии перксената натрия с серной кислотой. При нормальных условиях это бесцветный неустойчивый газ. В отличие от гипотетического фторида ксенона (VIII) XeF_8 , в XeO_4 вокруг центрального атома расположены лишь 4 соседа, что делает молекулу более устойчивой, и этот оксид возможно получить. Однако в твёрдом виде он взрывается даже при -40°C .

Задания

1. Почему от гелия к радону уменьшается потенциал ионизации и сродство к электрону?
2. Определите геометрию молекул XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 , тип по Гиллеспи и тип гибридизации центрального атома.
3. Постройте графики зависимости потенциала ионизации, сродства к электрону, температур плавления и кипения инертных газов от радиуса атома. Попробуйте предсказать эти свойства для оганесона.
4. Какие еще вещества, кроме гексафторида ксенона, нельзя хранить в стеклянных ёмкостях и почему?

Оглавление

Часть I	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ	4
	Тенденции изменения свойств элементов в периодической таблице	4
	Предсказание и сравнение свойств элементов	10
	Задания	15
Часть II	ВОДОРОД	16
	Водород как элемент	16
	Строение и физические свойства водорода	17
	Окислительные свойства водорода. Гидриды	18
	Восстановительные свойства водорода	19
	Получение водорода	20
	Водородные соединения неметаллов	21
	Вода	25
	Задания	29
Часть III	КИСЛОРОД	32
	Кислород как элемент	32
	Строение и физические свойства простых веществ	33
	Окислительные свойства простых веществ	34
	Получение кислорода	35
	Водородные соединения кислорода	36
	Фториды кислорода	37
	Ионные соединения кислорода	37
	Задания	39
Часть IV	ГАЛОГЕНЫ	40
	Свойства элементов	40
	Строение молекул и физические свойства	41
	Растворы галогенов	43
	Окислительные свойства галогенов. Галогениды алюминия и фосфора	46
	Восстановительные свойства галогенов. Интергалогениды	48
	Получение хлора	49
	Галогеноводороды	49
	Кислородсодержащие кислоты галогенов	51
	Оксиды галогенов	55
	Задания	56
Часть V	Главная подгруппа VI группы	58
	Свойства элементов	58
	Строение и физические свойства простых веществ	60
	Окислительные свойства простых веществ	62
	Восстановительные свойства простых веществ	63
	Водородные соединения	64
	Кислородные соединения Э (IV)	65
	Кислородные соединения Э (VI)	66
	Производство серной кислоты	69
	Кислоты с несколькими атомами серы	69
	Задания	71

Часть VI	Главная подгруппа V группы.....	74
	Свойства элементов.....	74
	Строение и физические свойства простых веществ	74
	Окислительные свойства простых веществ	77
	Восстановительные свойства простых веществ	78
	Водородные соединения	79
	Соли аммония	81
	Соединения азота и фосфора с металлами	83
	Оксиды азота	84
	Азотистая кислота и нитриты.....	87
	Азотная кислота и нитраты	87
	Другие кислоты азота.....	91
	Оксиды и кислоты фосфора.....	91
	Соединения висмута	95
	Задания	95
Часть VII	Главная подгруппа IV группы	98
	Свойства элементов.....	98
	Аллотропия углерода	99
	Строение и физические свойства других простых веществ элементов	
	главной подгруппы IV группы	105
	Окислительные свойства простых веществ	107
	Восстановительные свойства простых веществ	110
	Водородные соединения	111
	Оксиды углерода, угольная кислота, карбонаты	112
	Оксид кремния, кремниевые кислоты, силикаты	115
	Оксиды и гидроксиды олова и свинца	119
	Галогениды	120
	Циан и родан	121
	Задания	122
Часть VIII	Главная подгруппа III группы	125
	Свойства элементов.....	125
	Строение и физические свойства простых веществ	125
	Химические свойства бора и его соединений	126
	Химические свойства металлов главной подгруппы III группы	127
	Оксиды и гидроксиды	128
	Галогениды	129
	Водородные соединения	130
	Задания	131
Часть IX	Главные подгруппы I и II групп	132
	Свойства элементов.....	132
	Строение и физические свойства простых веществ	132
	Химические свойства	134
	Кислородные соединения	135
	Гидроксиды.....	136
	Соли	137
	Получение простых веществ	139
	Задания	140

Часть X	ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	142
	Свойства элементов	142
	Цинк, кадмий, ртуть	145
	Медь, серебро, золото	147
	Железо, кобальт, никель	151
	Марганец	158
	Хром	161
	Ванадий	164
	Титан	166
	Элементы побочной подгруппы III группы	168
	Задания	169
Часть XI	ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ	172
	Свойства элементов	172
	Строение и физические свойства	173
	Химические свойства	174
	Фториды инертных газов	174
	Оксиды и кислоты	174
	Задания	175
ОГЛАВЛЕНИЕ		176



Морозова Наталья Игоревна

Закончила химический факультет МГУ, кандидат химических наук. Основное занятие – преподавание химии школьникам 10-11 классов СУНЦ МГУ, методическая работа, научная работа в области радиохимии и органического катализа. Заведующая кафедрой химии СУНЦ МГУ, директор Центра дистанционного обучения СУНЦ МГУ. Автор более 180 публикаций (научных, научно-популярных, учебно-методических) и 17 учебных курсов. Автор сценариев по химии рубрики «Эксперименты» телепередачи «Галилео», соавтор видеоуроков по химии (InternetUrok.ru). С 2011 г. – научный редактор журнала «Потенциал. Химия. Биология. Медицина».

Кафедра химии СУНЦ МГУ: <https://internat.msu.ru/chemistry/>



МОРОЗОВА Наталья Игоревна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Научное издание

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-издательский центр «Луч»
и редакция журнала «Самообразование»
Свидетельство о регистрации средств массовой информации в
Комитете РФ по печати № 015159 от 06 августа 1996 г.

сайт <https://internat.msu.ru/>
для переписки: Mr.Logic@list.ru
сайт www.logicae.ru



Подписано к печати 03 августа 2020 года.
Формат 60*90/16, объем 11.25 п.л., тираж 400 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	
OH ⁻		P	P	P	-	P	M	M	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H	H	
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	M	P	M	P	P	M	P	-	M	M	H	M	M	
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	H	P	P	P	P	
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	P	
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	H	-	H	H	P	-	P	P	
S ²⁻	P	P	P	P	H	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	M	M	M	M	H	M	H	-	H	-	-	-	M	-	-	-	
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	P	M	P	P	P	P	
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	-	-	-	
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-	H	-	-	-	
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	

