Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Е.Ф. Казакова, Н.Л. Абрамычева, Н.Е.Дмитриева

Пособие по химии элементов
Вопросы
Упражнения
Задачи

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

«Допущено Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия в качестве учебного пособия для обучающихся химии по основным образовательным программам высшего образовательного уровня бакалавр по направлению подготовки 05.03.01 Геология»

Москва 2023

Коллектив авторов:
Е.Ф. Казакова, Н.Л. Абрамычева, Н.Е. Дмитриева

Рецензент: д.х.н, профессор Л.Л. Мешков (Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова)

Работа подготовлена на кафедре общей химии для студентов, обучающихся по нехимическим специальностям.

Пособие предназначено для студентов нехимических специальностей классических университетов России. Прежде всего оно адресовано студентам-геохимикам и геоэкологам, которые изучают химию элементов в значительно больших объемах по сравнению со студентами других нехимических специальностей. Представленный учебный материал может быть использован студентами и других специальностей при подготовке к зачетам и экзаменам, а также преподавателями ВУЗов при составлении заданий контрольных работ и коллоквиумов.

Материал по химии элементов представлен в расширенном варианте для "типических" элементов, и рассмотрена химия элементов других групп, обычно не освещаемых в учебниках общей химии. Нумерация групп дана согласно длиннопериодной форме Периодической системы элементов, что соответствует рекомендациям IUPAC. Последовательность изложения материала по группам элементов соответствует тому порядку, который принят на большинстве естественно-научных факультетов МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73-1

©Казакова Е.Ф., Абрамычева Н.Л., Дмитриева Н.Е., 2023
©Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2023

Оглавление

Предисловие **8**

1. Химия элементов 17-й группы **9**
1.1. Общая характеристика **9**
1.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 10
1.1.2. Галогеноводороды 12
1.1.3. Кислородные соединения галогенов 14
1.2. Фтор **16**
1.2.1. Физические и химические свойства фтора 16
1.2.2. Водородные соединения фтора 17
1.2.3. Кислородные соединения фтора 18
1.2.4. Фториды галогенов 19
1.3. Хлор, бром, иод **19**
1.3.1. Физические и химические свойства хлора, брома и иода 20
1.3.2. Получение хлора, брома и иода 21
1.3.3. Водородные соединения хлора, брома и иода 22
1.3.4. Кислородные соединения хлора, брома и иода 24
1.4. Комплексные соединения **29**
1.5. Применение **29**
1.6. Вопросы и задачи **30**

2. Химия элементов 16-й группы **32**
2.1. Общая характеристика **32**
2.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 33
2.1.2. Водородные соединения 33
2.1.3. Кислородные соединения 34
2.2. Кислород **36**
2.2.1. Физические и химические свойства кислорода 36
2.2.2. Получение кислорода и озона 38
2.2.3. Соединения кислорода 38
2.3. Сера **42**
2.3.1. Простое вещество 42
2.3.2. Водородные соединения серы 43
2.3.3. Полисульфиды 45
2.3.4. Кислородные соединения серы 46
2.4 Селен, теллур, полоний **49**
2.4.1. Простые вещества 49
2.4.2. Получение селена, теллура и полония 50
2.4.3. Соединения селена и теллура с водородом 50
2.4.4. Кислородные соединения селена, теллура и полония 51
2.5. Применение **53**
2.6. Вопросы и задачи **54**

3. Химия элементов 15-й группы **55**
3.1. Общая характеристика **55**
3.1.1 Физические и химические свойства простых веществ. 56
3.1.2. Водородные соединения 57
3.1.3. Кислородные соединения 58
3.2. Азот **58**
3.2.1. Физические и химические свойства азота 59
3.2.2. Получение азота 60
3.2.3. Водородные соединения азота 60
3.2.4. Кислородные соединения азота 63
3.3. Фосфор **70**
3.3.1. Физические и химические свойства фосфора 71
3.3.2. Получение фосфора 72

3.3.3. Водородные соединения фосфора ... 72
3.3.4. Кислородные соединения фосфора ... 73
3.4. Мышьяк, сурьма, висмут ... 78
3.4.1. Физические и химические свойства мышьяка, сурьмы и висмута ... 78
3.4.2. Получение мышьяка, сурьмы и висмута ... 79
3.4.3. Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута ... 79
3.4.4. Кислородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута ... 79
3.4.5. Серосодержащие соединения ... 82
3.5. Применение ... 83
3.6. Вопросы и задачи ... 85

4. Химия элементов 14-й группы ... 88
4.1. Общая характеристика ... 88
4.1.1. Физические и химические свойства простых веществ ... 88
4.1.2. Водородные соединения ... 89
4.1.3. Кислородные соединения ... 91
4.2. Углерод ... 93
4.2.1. Физические и химические свойства углерода ... 93
4.2.2. Получение углерода ... 95
4.2.3. Водородные соединения углерода ... 95
4.2.4. Кислородные соединения углерода ... 96
4.2.5. Азотсодержащие соединения углерода ... 99
4.3. Кремний ... 100
4.3.1. Физические и химические свойства кремния ... 100
4.3.2. Получение кремния ... 101
4.3.3. Водородные соединения кремния ... 102
4.3.4. Кислородные соединения кремния ... 102
4.4. Элементы подгруппы германия ... 105
4.4.1. Физические и химические свойства германия, олова и свинца ... 105
4.4.2. Получение германия, олова и свинца ... 107
4.4.3. Водородные соединения германия, олова и свинца ... 108
4.4.4. Кислородные соединения германия, олова и свинца ... 108
4.4.5. Галогениды германия, олова и свинца ... 111
4.5. Применение ... 111
4.6. Вопросы и задачи ... 113

5. Химия элементов 13-й группы ... 115
5.1. Общая характеристика ... 115
5.1.1. Физические и химические свойства простых веществ ... 115
5.1.2. Водородные соединения (гидриды) ... 116
5.1.3. Кислородные соединения ... 116
5.2. Бор ... 117
5.2.1. Физические и химические свойства бора ... 117
5.2.2. Получение бора ... 119
5.2.3. Водородные соединения бора ... 119
5.2.4. Кислородные соединения бора ... 120
5.3. Алюминий ... 121
5.3.1. Физические и химические свойства алюминия ... 122
5.3.2. Получение алюминия ... 123
5.3.3. Водородные соединения алюминия ... 124
5.3.4. Кислородные соединения алюминия ... 124
5.4. Галлий, индий, таллий ... 125
5.4.1. Физические и химические свойства галлия, индия и таллия ... 125
5.4.2. Получение галлия, индия и таллия ... 126
5.4.3. Водородные соединения галлия, индия и таллия ... 126
5.4.4. Кислородные соединения галлия, индия и таллия ... 127
5.5. Применение ... 129
5.6. Вопросы и задачи ... 130

6. Химия элементов 2-й группы 131
6.1. Общая характеристика 131
6.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 131
6.1.2. Кислородные соединения 132
6.2. Бериллий 133
6.2.1. Физические и химические свойства бериллия 134
6.2.2. Получение бериллия 134
6.2.3. Водородные соединения бериллия 134
6.2.4. Кислородные соединения бериллия 135
6.3. Магний, кальций, стронций, барий и радий 136
6.3.1. Физические и химические свойства 136
магния, кальция, стронция, бария и радия 136
6.3.2. Получение магния, кальция, стронция, бария и радия 137
6.3.3. Водородные соединения магния, кальция, стронция, бария и радия 138
6.3.4. Кислородные соединения магния, кальция, стронция, бария и радия 138
6.4. Комплексные соединения 139
6.5. Применение 139
6.6. Вопросы и задачи 140

7. Химия элементов 1-й группы 141
7.1. Общая характеристика 141
7.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 141
7.1.2. Кислородные соединения 143
7.2. Водород 144
7.2.1. Физические и химические свойства водорода 144
7.2.2. Получение водорода 145
7.2.3. Соединения водорода 146
7.3. Литий 147
7.3.1. Физические и химические свойства лития 148
7.3.2. Получение лития 148
7.3.3. Водородные соединения лития 148
7.3.4. Кислородные соединения лития 149
7.4. Натрий, калий, рубидий и цезий 149
7.4.1. Физические и химические свойства натрия, калия, рубидия и цезия 149
7.4.2. Получение натрия, калия, рубидия и цезия 150
7.4.3. Водородные соединения натрия, калия, рубидия и цезия 150
7.4.4. Кислородные соединения натрия, калия, рубидия и цезия 151
7.5. Применение 152
7.6. Вопросы и задачи 153

8. Химия элементов 4-й группы 154
8.1. Общая характеристика 154
8.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 154
8.1.2. Получение металлов 4-й группы 156
8.1.3. Кислородные соединения 4-й группы 157
8.2. Галогениды металлов 4-й группы 159
8.3. Комплексные соединения 160
8.4. Применение 161
8.5. Вопросы и задачи 162

9. Химия элементов 5-й группы 164
9.1. Общая характеристика 164
9.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 165
9.1.2. Получение металлов 5-й группы 167
9.1.3. Кислородные соединения элементов 5-й группы 167
9.2. Комплексные соединения 173
9.3. Применение 173
9.4. Вопросы и задачи 174

10. Химия элементов 6-й группы 176
10.1. Общая характеристика 176
10.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 176
10.1.2. Кислородные соединения элементов 7-й группы 178
10.2. Хром 179
10.2.1. Физические и химические свойства хрома 179
10.2.2. Получение хрома 180
10.2.3. Кислородные соединения хрома 181
10.3. Молибден и вольфрам 184
10.3.1. Физические и химические свойства молибдена и вольфрама 184
10.3.2. Получение молибдена и вольфрама 185
10.3.3. Кислородные соединения молибдена и вольфрама 186
10.4. Применение 188
10.5. Вопросы и зидачи 189

11. Химия элементов 7-й группы 191
11.1. Общая характеристика 191
11.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 191
11.1.2. Получение металлов 7-й группы 194
11.1.3. Кислородные соединения металлов 7-й группы 195
11.2. Комплексные соединения 202
11.3. Применение 203
11.4. Вопросы и задачи 204

12. Химия элементов 8-10-й групп 205
12.1. Общая характеристика 205
12.2. Триада железа 205
12.2.1 Физические и химические свойства простых веществ 205
12.2.2. Получение металлов триады железа 208
12.2.3. Кислородные соединения элементов триады железа 209
12.2.4 Комплексные соединения 216
12.2.5 Применение 218
12.2.6 Вопросы и задачи 220
12.3 Платиновые металлы 223
12.3.1 Физические и химические свойства простых веществ 224
12.3.2. Получение платиновых металлов 227
12.3.3. Кислородные соединения платиновых металлов 227
12.3.4. Комплексные соединения платиновых металлов и некоторые соли 232
12.3.5. Галогениды платиновых металлов 233
12.3.6. Применение 234
12.3.7. Вопросы и задачи 237

13. Химия элементов 11-й группы 238
13.1. Общая характеристика 238
13.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 238
13.1.2. Получение меди, серебра и золота 241
13.1.3. Кислородные соединения 11-й группы 242
13.2. Комплексные соединения 246
13.3. Применение 248
13.3. Вопросы и задачи 249

14. Химия элементов 12-й группы 250
14.1. Общая характеристика 250
14.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 250
14.1.2. Получение цинка, кадмия и ртути 253
14.1.3. Кислородные соединения элементов 12-й группы 254
14.2. Комплексные соединения 256
14.3. Применение 258
14.4. Вопросы и задачи 259

15. Химия элементов 18-й группы 260
15.1 Общая характеристика 260
15.1.1. Физические и химические свойства простых веществ 260
15.1.2. Получение элементов 18-й группы 262
15.1.3. Фториды ксенона 262
15.1.4. Кислородные соединения ксенона 263
15.2. Применение 264
15.3. Вопросы и задачи 265
16. Экологические проблемы атмосферы 266
16.1. Оксид углерода (CO) 266
16.2. Оксиды азота 268
16.3. Летучие органические соединения 269
16.4. Диоксид серы 270
16.5. Образование и разрушение озонового слоя 271
16.6. Вопросы и задачи 278
17. Список литературы 279

Предисловие

Настоящее учебное пособие предназначено студентам нехимических специальностей классических университетов России. Прежде всего оно адресовано студентам-геохимикам и геоэкологам, которые изучают химию элементов в значительно больших объемах по сравнению со студентами других нехимических специальностей. Материал пособия может быть использован студентами и других специальностей при подготовке к зачетам и экзаменам, а также преподавателями ВУЗов при составлении заданий контрольных работ и коллоквиумов. Материал пособия опирается на фундаментальные теоретические разделы курса общей химии, предложенные в базовом учебнике Г.П. Жмурко, Е.Ф. Казакова, В.Н. Кузнецов и А.В. Яценко. Общая химия. Под редакцией профессора С.Ф. Дунаева. ─ М.: Издательский центр "Академия", 2011.

Материал по химии элементов представлен в расширенном варианте для "типических" элементов и рассмотрена химия элементов других групп, обычно не освещаемых в учебниках общей химии. Каждой группе Периодической системы элементов посвящена отдельная глава. В пособие включены вопросы, упражнения и задачи, охватывающие весь курс химии элементов. Каждый из разделов содержит подробное теоретическое введение, необходимое для ответов на вопросы, выполнения упражнений и решения задач. Пособие предназначено для эффективной подготовки к контрольным работам и экзаменам.

При изложении материала авторы придерживались терминологии и номенклатуры, рекомендуемой Международным союзом теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC; http://www.iupac.org). Нумерация групп дана согласно длиннопериодной форме Периодической системы элементов, что соответствует рекомендациям IUPAC. В учебнике использована преимущественно Международная система единиц ─ СИ. Содержание пособия полностью соответствует программе дисциплины "Неорганическая химия" для подготовки бакалавра геологии.

Авторы с благодарностью примут все замечания и предложения по совершенствованию данного учебного пособия по адресу: 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 3, Химический факультет, кафедра общей химии.

1. Химия элементов 17-й группы

1.1. Общая характеристика

В 17-ю группу входят следующие элементы: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I) и астат (At). Астат мы не рассматриваем, так как этот элемент является радиоактивным и мало изучен. Фтор, хлор, бром и иод называют *галогенами*, что в переводе с греческого означает "рождающие соли".

На валентных орбиталях атомов галогенов имеется семь электронов ns^2np^5 (n – номер периода). До завершения электронной оболочки не хватает одного электрона, поэтому галогены обладают высокой склонностью к его присоединению, то есть являются сильными окислителями. Присоединяя электрон, атомы галогенов образуют отрицательно заряженные ионы – галогениды ($Г^-$) с завершённой электронной оболочкой ns^2np^6.

Для хлора, брома и иода в соединениях с более электроотрицательными элементами, например, с кислородом, характерны положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7. Фтор не имеет положительных степеней окисления. Это объясняется тем, что он обладает самой высокой электроотрицательностью среди всех элементов периодической системы.

В таблице 1.1 приведены некоторые свойства элементов 17-й группы. Из таблицы видно, что радиусы атомов возрастают от F к At, что приводит к уменьшению в этом ряду энергии ионизации и электроотрицательности. В результате неметаллические свойства в подгруппе с увеличением числа заполненных электронных орбиталей ослабевают.

Таблица 1.1

Некоторые свойства элементов 17-й группы

Характеристики	F	Cl	Br	I
Валентные электроны	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Ковалентный атомный радиус, нм	0,063	0,099	0,114	0,133
Сродство к электрону, эВ	3,40	3,61	3,36	3,06
Энергия ионизации I_I, эВ	17,42	12,97	11,81	10,45
Электроотрицательность	4,0	3,2	3,0	2,7
Степени окисления	–1, 0	–1, 0, +1, +3, (+4), +5, +7	–1, 0, +1, +3, +5, +7	–1, 0, +1, +3, +5, +7

1.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Галогены образуют двухатомные молекулы $Г_2$. В ряду $Cl_2 – Br_2 – I_2$ прочность связи убывает из-за снижения плотности перекрывания валентных орбиталей с ростом главного квантового числа. Меньшую прочность связи в молекуле F_2 можно объяснить сильным отталкиванием электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях (МО) фтора вследствие очень малого размера атомов F.

Между молекулами галогенов $Г_2$ осуществляется ван-дер-ваальсово взаимодействие, которое усиливается по мере увеличения размера молекул и числа электронов в них, т. е. в ряду $F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2$. Это объясняет рост температур плавления и кипения по подгруппе в этом ряду (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Свойства простых веществ галогенов

Вещество	Агрегатное состояние при стандартных условиях	$T_{пл.}$,^{0}C	$T_{кип.}$,^{0}C
F_2	Газ бледно-жёлтого цвета	–219,6	–188,1
Cl_2	Газ жёлто-зелёного цвета	–101,0	–34,0
Br_2	Жидкость красно-коричневого цвета	–7,25	59,2
I_2	Кристаллическое вещество тёмно-серого цвета с металлическим блеском (пары фиолетового цвета)	113,6*	185,5

* –получить иод в жидком состоянии возможно только при повышенном давлении, при атмосферном давлении происходит *возгонка* иода (переход из твердого состояния в газообразное).

Поскольку молекулы $Г_2$ неполярны, галогены хорошо растворяются в органических растворителях, например, в спиртах, бензоле, в простых эфирах. В полярных растворителях, например, в воде, их растворимость меньше.

В водном растворе все галогены, кроме фтора, диспропорционируют, при этом устанавливается равновесие, которое сильно смещено влево:

$$Г_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Г^- + НГО$$

Фтор энергично взаимодействует с водой, окисляя её:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Галогены являются сильными окислителями. Они взаимодействуют с большинством металлов и многими неметаллами, образуя галогениды, например:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3 \text{ (или } PCl_5)$$

$$Cu + Br_2 = CuBr_2$$

$$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$$

Окислительная активность убывает в ряду $F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2$, о чём свидетельствует уменьшение стандартных электродных потенциалов (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Стандартные электродные потенциалы при 25^0C

Реакция	E^0, В
$F_{2(г)} + 2e^- = 2F^-$	2,87
$Cl_{2(г)} + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$Br_{2(ж)} + 2e^- = 2Br^-$	1,07
$I_{2(к)} + 2e^- = 2I^-$	0.54

Убывание окислительной активности от F_2 к I_2 можно продемонстрировать на примере взаимодействия галогенов с водородом:

$$H_2 + Г_2 = 2HГ$$

Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Хлор без освещения не вступает в реакцию с водородом, но при нагревании или ярком свете процесс идёт со взрывом. Бром и иод взаимодействует с H_2 только при нагревании, причём реакция с I_2 обратима.

Ослабление окислительной активности галогенов при движении по подгруппе сверху вниз демонстрирует и тот факт, что галогены с сильными окислительными свойствами вытесняют из солей галогены с более слабыми окислительными свойствами. Так, Cl_2 окисляет бромиды и иодиды, вытесняя Br_2 и I_2, соответственно, а Br_2 – только иодиды, вытесняя I_2:

$$Cl_2 + 2KBr = Br_2 + 2KCl$$

$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

Различная окислительная способность галогенов проявляется в их действии на живые организмы. Фтор, хлор и бром – отравляющие вещества, вызывающие раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани, лёгких. А иод, являясь мягким окислителем, обладает антисептическим действием, если использовать его в небольших концентрациях. Водно-спиртовые растворы с массовой долей иода 5% или 10% используются в качестве дезинфицирующего средства.

1.1.2. Галогеноводороды

Галогеноводороды НГ при стандартных условиях представляют собой бесцветные газы, растворимые в воде. Некоторые их свойства приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Некоторые характеристики галогеноводородов

Характеристика	HF	HCl	HBr	HI
Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^0$, кДж/моль	–271	–92	–36	+27
Стандартная энергия Гиббса, $\Delta_f G^0$, кДж/моль	–273	–95	–53	+1,8
Межъядерное расстояние, нм	0,092	0,127	1,41	1,61
Дипольный момент, D	1,86	1,11	0,79	0,38
Температура плавления,^{0}C	–83,36	–114,2	–86,9	–51,0
Температура кипения, ^{0}C	19,5	–85,1	–66,8	–35,4
Энергия связи Н – Г, кДж/моль	570	432	366	298

Химическая связь в молекулах НГ ковалентная полярная. Электронная плотность смещена к более электроотрицательному элементу – галогену. Из таблицы 1.4 видно, что дипольный момент, характеризующий полярность связи, уменьшается в ряду HF – HCl – HBr – HI. Прочность связи в молекуле НГ так же убывает, о чём свидетельствует уменьшение энергии связи в молекуле НГ, а также увеличение $\Delta_f H^0$(НГ) и $\Delta_f G^0$(НГ).

Температуры плавления и кипения галогеноводородов плавно возрастают с увеличением молярной массы в ряду HCl – HBr – HI (рис. 1.1). Фтороводород плавится и кипит при гораздо более высоких температурах. Это обусловлено способностью молекул фтороводорода образовывать друг с другом чрезвычайно прочные водородные связи.

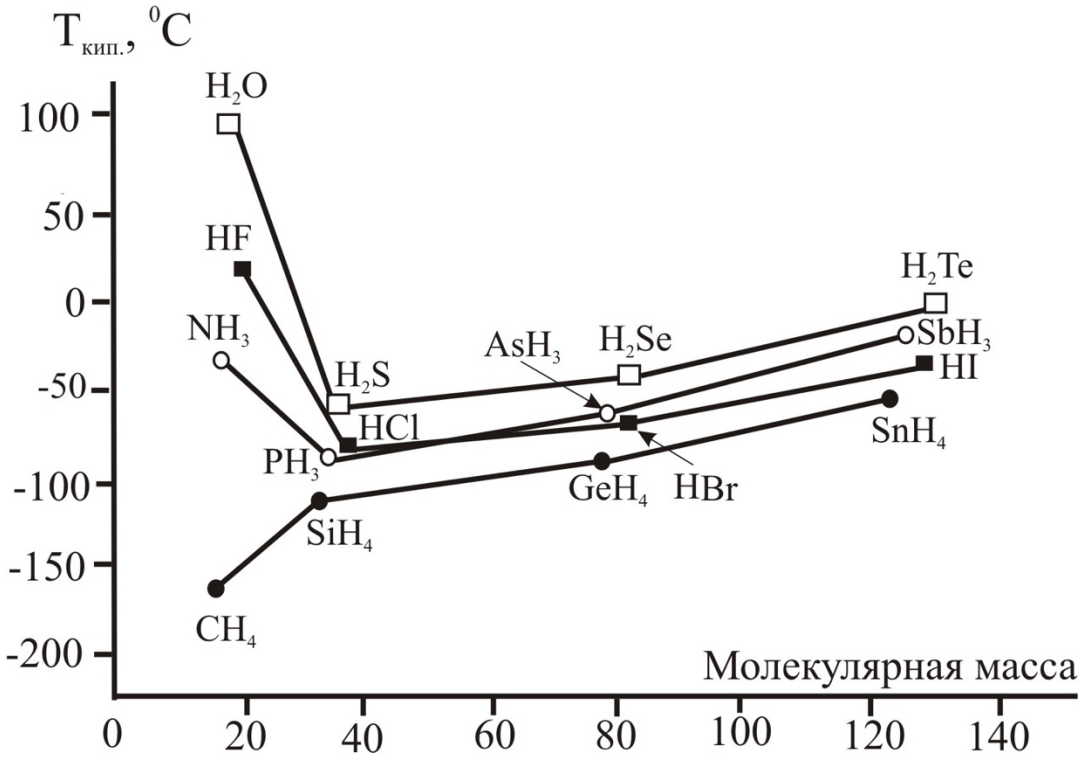


Рис. 1.1. Температуры кипения водородных соединений элементов 14 – 17-й групп

Водные растворы галогеноводородов представляют собой кислоты, сила которых возрастает в ряду HF – HCl – HBr – HI. Так, плавиковая кислота HF – слабая кислота, а HI является одной из самых сильных минеральных кислот.

В ряду галогеноводородов восстановительная активность возрастает с увеличением размера атома галогена, о чём можно судить по изменению стандартных электродных потенциалов (табл. 1.3, стр.11). Концентрированная серная кислота взаимодействует с твёрдыми фторидами и хлоридами с образованием только HГ, т.е. окисление галогенид-ионов не происходит:

$$KF_{тв.} + H_2SO_{4(конц.)} = KHSO_4 + HF\uparrow$$

$$KCl_{тв.} + H_2SO_{4(конц.)} = KHSO_4 + HCl\uparrow$$

При действии этой кислоты на бромиды помимо обменной реакции, протекающей с образованием HBr, происходит окислительно-восстановительный процесс:

$$3H_2SO_{4(конц.)} + 2KBr_{(тв.)} = Br_2 + SO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$$

По этой причине образовавшийся бромоводород всегда содержит примесь паров Br_2.

Иодиды окисляются концентрированной серной кислотой, при этом происходит более глубокое восстановление H_2SO_4 до S и H_2S:

$$7H_2SO_{4(конц.)} + 6KI_{(тв.)} = 3I_2 + S + 6KHSO_4 + 4H_2O$$

$$9H_2SO_{4(конц.)} + 8KI_{(тв.)} = 4I_2 + H_2S + 8KHSO_4 + 4H_2O$$

1.1.3. Кислородные соединения галогенов

Положительные степени окисления +1, +3, +5, +7 галогены, за исключением фтора, проявляют в соединениях с кислородом, наиболее важное значение из которых имеют оксокислоты и их соли (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Оксокислоты и оксосоли галогенов

Степень окисления	Формула кислоты	Название кислоты	Название соли	Пример соли
+1	HClO	Хлорноватистая	Гипохлориты	KClO
	HBrO	Бромноватистая	Гипобромиты	KBrO
	HIO	Иодноватистая	Гипоиодиты	KIO
+3	$HClO_2$	Хлористая	Хлориты	$KClO_2$
	$HBrO_2$	Бромистая	Бромиты	$Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$
	HIO_2	Иодистая	Иодиты	$Ba(IO_2)_2$
+5	$HClO_3$	Хлорноватая	Хлораты	$KClO_3$
	$HBrO_3$	Бромноватая	Броматы	$KBrO_3$
	HIO_3	Иодноватая	Иодаты	KIO_3
+7	$HClO_4$	Хлорная	Перхлораты	$KClO_4$
	$HBrO_4$	Бромная	Перброматы	$KBrO_4$
	H_5IO_6	Ортоиодная	Периодаты	KH_4IO_6 $K_2H_3IO_6$ $K_3H_2IO_6$

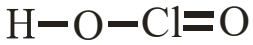
Между силой кислот и структурой их молекул существует взаимосвязь. На рис.1.2 в качестве примера приведены структурные формулы оксокислот хлора. Сопоставление данных табл.1.6 и этих структурных формул показывает, что кислотные свойства усиливаются с увеличением числа атомов кислорода, координированных вокруг центрального атома и при этом не связанных с водородом. Сила оксокислот хлора и брома возрастает с увеличением степени окисления галогена (исключение – иодная кислота), о чём свидетельствует приведенные в табл. 1.6 константы диссоциации кислот. Возрастание силы кислот с увеличением числа атомов кислорода в молекуле можно объяснить

смещением электронной плотности от связи H – O на связь Г – O, что приводит к падению прочности связи H – O.

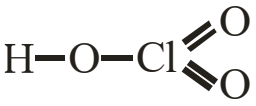
Сила однотипных кислот убывает в ряду Cl – Br – I (табл. 1.6) вследствие роста ковалентного радиуса атомов галогенов, что сопровождается ослаблением ковалентной связи Г – O, а значит упрочнением связи H – O. В результате затрудняется процесс электролитической диссоциации.

Хлорноватистая

Хлористая



Хлорноватая



Хлорная

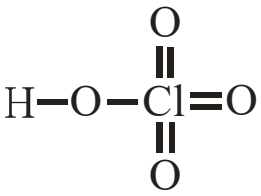


Рис.1.2. Оксокислоты хлора

Таблица 1.6

Константы диссоциации оксокислот хлора, брома и иода

Кислота	Константа диссоциации	Кислота	Константа диссоциации	Кислота	Константа диссоциации
HClO	$3{,}9\cdot10^{-8}$	HBrO	$2\cdot10^{-9}$	HIO	$2\cdot10^{-11}$
$HClO_2$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$HBrO_2$	–	HIO_2	–
$HClO_3$	сильная кислота	$HBrO_3$	0,2	HIO_3	0,16
$HClO_4$	сильная кислота	$HBrO_4$	сильная кислота	H_5IO_6	(I) $3{,}1\cdot10^{-2}$ (II) $7{,}1\cdot10^{-9}$ (III) $2{,}5\cdot10^{-13}$

Оксокислоты галогенов проявляют окислительные свойства, обнаруживая при этом следующие закономерности:

- в ряду $HClO$ – $HClO_2$ – $HClO_3$ – $HClO_4$ уменьшается окислительная способность, что можно объяснить неблагоприятным пространственным фактором – увеличением степени экранирования хлора атомами кислорода;
- кислоты $HГO$ – сильные окислители, причём сравнение стандартных электродных потенциалов показывает, что их окислительная способность убывает в ряду $HClO$ – $HBrO$ – HIO; однако, скорость реакций в этом же ряду увеличивается, что объясняется уменьшением прочности связи из-за роста размера атома галогена;
- окислительные свойства $HClO_3$ и $HBrO_3$ приблизительно одинаковы и довольно сильны, а у HIO_3 окислительное действие несколько слабее; однако, скорость реакций с участием ClO_3^- значительно ниже, чем у BrO_3^- и IO_3^-;
- среди кислот $HГO_4$ наиболее сильный окислитель – бромная кислота $HBrO_4$; окислительные свойства убывают в ряду $HBrO_4$ – H_5IO_6 – $HClO_4$. Однако скорости окислительно-восстановительных реакций возрастают в ряду анионов перхлорат – пербромат – периодат. Это объясняется ростом размера атома галогена, что делает его более доступным для реагента-восстановителя, а также уменьшением прочности связи между атомами кислорода и галогена.

1.2. Фтор

Фтор – элемент-одиночка, не имеет изотопов. Фтор довольно широко распространён в природе, его суммарное содержание в земной коре составляет 0,063 мас.%. Наиболее важными минералами фтора являются флюорит CaF_2, криолит Na_3AlF_6 и фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$.

1.2.1. Физические и химические свойства фтора

Фтор в обычных условиях – газ светло-жёлтого цвета со специфическим запахом. Для получения фтора в промышленности используют электролиз HF в расплавах гидрофторидов калия – KH_2F_3 или KHF_2.

Фтор среди неметаллов проявляет максимальную химическую активность. Обладая наивысшей величиной электроотрицательности, фтор проявляет только окислительные свойства.

С кислородом фтор может реагировать при низких температурах в электрических разрядах с образованием фторидов кислорода, из которых наиболее устойчив OF_2:

$$½O_2 + F_2 \rightleftarrows OF_2$$

Реакция между газообразными водородом и фтором протекает со взрывом даже на холоду:

$$H_2 + F_2 = 2HF$$

Углерод, кремний, фосфор, сера и другие неметаллы, а также большинство металлов в виде порошков воспламеняются в атмосфере фтора при 20 – 30^0C с образованием соответствующих фторидов:

$$C + 2F_2 = CF_4$$

$$S + 3F_2 = SF_6$$

$$2Al + 3F_2 = 2AlF_3$$

Однако в ряде случаев, взаимодействие фтора с металлами (Cu, Ni, Mg) ограничивается образованием поверхностной плёнки фторидов, защищающей металл от дальнейшего разрушения:

$$Cu + F_2 = CuF_2$$

$$Ni + F_2 = NiF_2$$

Активность фтора так велика, что в реакции с ним (при высоких давлениях и температурах) вступают даже некоторые благородные газы – Kr, Xe, Rn:

$$Kr + F_2 = KrF_2$$

$$Xe_{(г)} + F_2 = XeF_{2(тв.)}$$

$$Xe_{(г)} + 2F_2 = XeF_{4(тв.)}$$

Фтор энергично окисляет воду, причем реакция происходит с выделением большого количества теплоты:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Помимо этого, (за счет образования атомарного кислорода) среди продуктов могут быть и другие вещества:

$$F_2 + H_2O = 2HF + O$$

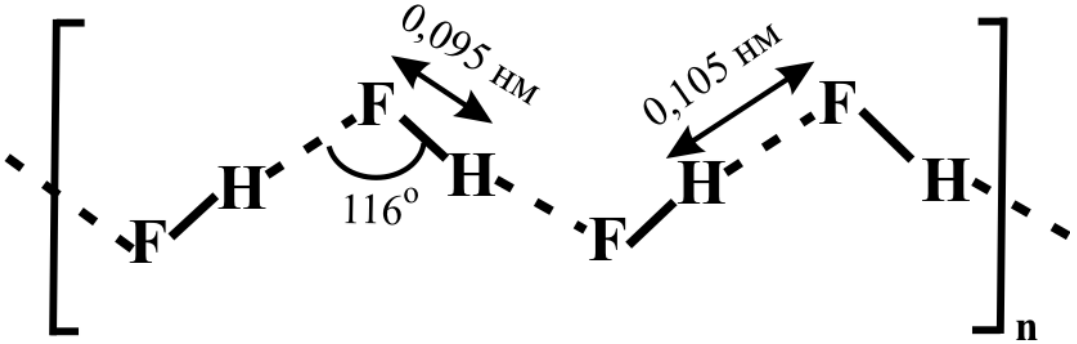
$$O + F_2 = OF_2$$

$$O + O = O_2$$

$$O + O_2 = O_3$$

1.2.2. Водородные соединения фтора

Фтороводород – бесцветный газ с резким запахом, конденсирующийся при $19{,}8^0$C в легкоподвижную бесцветную жидкость. Он обладает более высокими $T_{пл.}$ и $T_{кип.}$, чем другие галогенводороды, что связано с повышенной склонностью HF к полимеризации как в парах, так и в конденсированной фазе. Причина состоит в образовании между атомами фтора и водорода соседних молекул HF очень прочных водородных связей. Полимеризованные молекулы $(HF)_n$ представляют собой цепь:



Полярность молекулы HF велика, что объясняет его очень высокую растворимость в воде. Жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. Плавиковая кислота представляет собой раствор HF в воде и является кислотой средней силы ($К_д = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$). Это связано с тем, что энергия водородных связей между молекулами HF больше, чем между HF и молекулами воды, что затрудняет диссоциацию HF в воде:

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$$

В процессе диссоциации HF, благодаря наличию водородных связей образуются и более сложные частицы:

$$F - H + F^- = [F - H \cdots F] = HF_2^-$$

$$FH + HF_2^- = H_2F_3^-$$

В результате в водных растворах HF существуют устойчивые *гидрофторид-ионы* и при нейтрализации этих растворов образуются не средние фториды, а гидрофториды типа MHF_2, MH_2F_3, MH_3F_4 и т.д. Гидрофториды разлагаются при нагревании:

$$KHF_2 = KF + HF$$

Особенностью плавиковой кислоты является также её способность реагировать с диоксидом кремния:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

или

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Фториды металлов – соли плавиковой кислоты – по многим признакам отличны от соединений металлов с другими галогенами. Так, например, они наиболее тугоплавки и термически стабильны; во фторидах металлы способны проявлять более высокие степени окисления, например, AgF_2, AuF_3, TlF_3, CoF_3, PbF_4, RhF_4, BiF_5.

В отличие от других галогенидов, соли плавиковой кислоты обладают меньшей растворимостью в воде (за исключением фторидов натрия, калия, никеля (+2), кобальта (+2), марганца (+2), цинка (+2), серебра (+1) и некоторых других металлов). Фториды щелочных металлов в водных растворах гидролизуются:

$$F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$$

1.2.3. Кислородные соединения фтора

Кислородные соединения фтора представляют интерес потому, что кислород в них поляризован положительно. Это является следствием более высокой электроотрицательности фтора.

Большинство известных соединений фтора с кислородом неустойчивы и существуют только при низких температурах. Фториды кислорода – это единственные соединения фтора, имеющие положительные энтальпии образования.

Непрочность связи F – O объясняется с одной стороны максимально высокими значениями электроотрицательности обоих компонентов и, с другой стороны, тем, что из-за отсутствия у атома фтора свободных орбиталей, кислород, реагируя с ним, не способен

образовывать характерные для него двойные связи. Одинарные же связи, например, O – O весьма слабы.

Фториды кислорода получают действием высоковольтного электрического разряда на смеси кислорода и фтора в условиях низкого давления и низкой температуры. Из них довольно устойчивым при нормальных условиях является только OF_2 – бесцветный, нерастворимый в воде газ, токсичный, с запахом фтора. Остальные полностью разлагаются при температуре ниже комнатной. Соединение OF_2 можно также получить при пропускании фтора через разбавленный (например, 1%) раствор NaOH:

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2 + 2NaF + H_2O$$

Фторид кислорода устойчив до 200^0C и вступает в реакции с водой и щелочами, в которых он проявляет свойства окислителя:

$$OF_2 + H_2O = O_2 + 2HF$$

$$OF_2 + 2NaOH = 2NaF + O_2 + H_2O$$

Фторноватистая кислота HFO – неустойчивое соединение, самопроизвольно разлагающееся на HF и O_2, иногда со взрывом.

Небольшие количества HFO можно синтезировать при действии фтора на лёд при -40^0C при условии тщательной очистки полученного вещества от исходных реагентов и HF, которая ускоряет разложение HFO:

$$F_2 + H_2O_{(тв.)} \rightleftarrows HFO + HF$$

1.2.4. Фториды галогенов

Среди соединений фтора с неметаллами интерес представляют межгалогенные соединения – фториды галогенов. Все они представляют собой соединения с нечётной положительной степенью окисления хлора, брома и иода. Известны все монофториды, трифториды и пентафториды, а также гептафториды иода.

Фториды галогенов можно синтезировать из простых веществ, или получать действием фтора на уже готовый фторид галогена:

$$F_2 + Cl_2 = 2ClF$$

$$7F_2 + I_2 = 2IF_7$$

$$F_2 + ClF = ClF_3$$

Соединения фтора с галогенами проявляют сильные окислительные свойства. Малоустойчивые монофториды склонны к реакциям диспропорционирования:

$$3BrF = BrF_3 + Br_2$$

1.3. Хлор, бром, иод

Содержание хлора в земной коре составляет 0,017 мас.%. Помимо этого, около 2,5 мас.% хлора находится в морской воде в виде ионов Cl^-. Брома и иода в природе существенно меньше: $2\cdot10^{-4}$ и $4\cdot10^{-5}$ мас.%, соответственно. Хлор преимущественно

содержится в каменной соли, NaCl (галите); KCl (сильвине); $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлите); $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ (каините); NaCl·KCl(сильвините).

1.3.1. Физические и химические свойства хлора, брома и иода

Подобно фтору, хлор является токсичным газом, имеющим желто-зелёную окраску и резкий раздражающий запах. Бром – это темно-красная жидкость, а иод – твёрдое чёрно-серое вещество с металлическим блеском. Иод легко возгоняется, образуя фиолетовые пары, состоящие из молекул I_2.

При растворении в воде хлор, бром и иод гидратируются. Для хлора выделен клатрат $Cl_2 \cdot 7H_2O$, который существует при низкой температуре. Наименьшую растворимость в воде имеет иод (0,03%), однако, её можно увеличить, добавив в воду иодид калия KI, который образует с иодом растворимое комплексное соединение бурого цвета $K[I_3]$:

$$KI + I_2 \rightleftarrows KI_3$$

или

$$I^- + I_2 \rightleftarrows I_3^-$$

Процесс растворения в воде Cl_2, Br_2 и I_2 сопровождается диспропорционированием, в котором получается соответствующий галогеноводород и кислородсодержащая кислота (оксокислота), например:

$$Г_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Г^- + НГО$$

В получаемых водных растворах, которые называются хлорной, бромной или иодной водой, всегда присутствуют достаточно большие количества галогенов в виде молекул. Так, при стандартных условиях:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO \qquad K_р = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Br^- + HBrO \qquad K_р = 9 \cdot 10^{-9}$$

$$I_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + I^- + HIO \qquad K_р = 2 \cdot 10^{-13}$$

Константы равновесия ($K_р$) этих процессов убывают в ряду Cl – Br – I, что указывает на все более сильное смещение равновесия влево.

Химическая активность галогенов, которая определяется в основном их окислительной способностью, понижается от хлора к иоду.

Хлор непосредственно реагирует с большинством неметаллов (кроме углерода, азота и кислорода), а также с подавляющим большинством металлов. В атмосфере хлора самопроизвольно загораются красный фосфор, олово, порошок сурьмы, натрий:

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$

$$2Sb + 3Cl_2 = 2SbCl_3$$

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Реакция хлора с водородом идёт по цепному механизму и сопровождается взрывом:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

Диссоциация молекулы хлора, необходимая для начала реакции, может произойти под воздействием света с длиной волны менее 550 нм:

$$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl\cdot$$

Образовавшиеся атомы хлора начинают цепную реакцию:

$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot$$

В каждом элементарном акте этой реакции исчезает и образуется по одной активной частице (атому). Эта частица продолжает цепь:

$$H\cdot + Cl_2 = HCl + Cl\cdot$$

Реакции двух активных частиц заканчивают цепную реакцию:

$$Cl\cdot + H\cdot = HCl$$

$$Cl\cdot + Cl\cdot = Cl_2$$

$$H\cdot + H\cdot = H_2$$

Бром и иод также достаточно активно реагируют с некоторыми металлами и неметаллами. Так, например, красный фосфор горит в жидком броме:

$$2P + 5Br_2 = 2PBr_5$$

Алюминий и цинк способны гореть в жидком броме или реагировать с порошком иода. В реакции с иодом необходимо использовать в качестве катализатора несколько капель воды:

$$3Br_2 + 2Al = 2AlBr_3$$

$$3I_2 + 2Al = 2AlI_3$$

Выше 500^0C с хлором реагируют все металлы и сплавы.

Несмотря на то, что всем галогенам присуща высокая окислительная активность, некоторые из них способны вступать в реакции в качестве восстановителей. Так, например, в водных растворах бром или иод восстанавливают хлор:

$$5Cl_2 + I_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

Иод окисляется азотной кислотой до иодноватой кислоты HIO_3:

$$3I_2 + 10HNO_3 = 10NO + 2H_2O + 6HIO_3$$

1.3.2. Получение хлора, брома и иода

Молекулярный хлор получают окислением хлоридов. В промышленности используют электрохимические методы, в основном это электролиз водных растворов

хлорида натрия. При этом на аноде выделяется хлор, на катоде – водород, а в катодном пространстве образуется раствор NaOH:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электоролиз}} Cl_2 + H_2 + 2NaOH$$

В качестве побочного продукта хлор образуется при электролизе расплава NaCl в процессе получения натрия:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{электоролиз}} 2Na + Cl_2$$

В лаборатории хлор обычно синтезируют, окисляя концентрированную соляную кислоту сильными окислителями, такими как MnO_2 или $KMnO_4$.

Бром и иод в промышленности получают вытеснением их из соответствующих галогенидов газообразным хлором или хлорной водой. Природным источником этих галогенов является морская вода, рапа солёных озёр, а также подземные рассолы и буровые воды:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

В лаборатории Br_2 и I_2 получают окислением бромидов или иодидов, или восстановлением броматов или иодатов:

$$2NaBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = Br_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2NaIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 2NaHSO_4 + 3H_2SO_4$$

1.3.3. Водородные соединения хлора, брома и иода

Галогеноводороды, HCl, HBr и HI представляют собой бесцветные газы, отличающиеся высокой растворимостью в воде: 1 литр H_2O способен растворить ~ 450 л HCl; ~ 600 л HBr или ~ 425 л HI в обычных условиях.

Промышленный синтез HCl можно осуществлять, используя реакцию между простыми веществами Cl_2 и H_2. Для синтеза HBr и HI этот способ не пригоден, так как при повышенной температуре они разлагаются и получить эти соединения в чистом виде нельзя.

В лаборатории газообразный HCl получают обработкой кристаллического NaCl концентрированной H_2SO_4.

Синтезировать HBr и HI таким же способом невозможно, из-за усиления восстановительных свойств галогенид-ионов Br^- и I^-, что приводит к получению Br_2 и I_2, соответственно (см. раздел 1.1.2).

Газообразные HBr и HI обычно получают гидролизом бромидов или иодидов фосфора:

$$PГ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HГ \ (Г = Br, I)$$

Или действием неокисляющих кислот на бромиды или иодиды щелочных металлов:

$$KBr + H_3PO_4 = HBr\uparrow + KH_2PO_4$$

Иодоводород можно получить, восстанавливая иод такими восстановителями как H_2S или N_2H_4:

$$2I_2 + H_2S = 2HI\uparrow + S$$

$$2I_2 + N_2H_4 = 4HI\uparrow + N_2$$

При растворении НГ в воде образуются сильные галогеноводородные кислоты HCl (соляная кислота), HBr (бромоводородная кислота), HI (иодоводородная кислота).

Подобно другим кислотам, HCl, HBr и HI вступают в реакции с основаниями, основными оксидам:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

Активные металлы реагируют с НГ с выделением водорода и образованием солей-галогенидов:

$$Fe + 2HГ = FeГ_2 + H_2$$

Большинство галогенидов, например, галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, имеют структуру ионного типа и обладают высокими температурами плавления и кипения. С уменьшением размера атомов металлов тип связи меняется от ионного до ковалентного. Ковалентный характер связи имеет место в галогенидах ртути, алюминия, титана. Кристаллическая структура таких соединений молекулярного типа, поэтому их температура плавления и кипения невелики, например:

Соединения	NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$TiCl_4$
$T_{пл.}$, ^0C	800	714	193	–23

Большинство хлоридов, бромидов и иодидов обладают хорошей растворимостью в воде, исключение составляют соли таллия (+1), свинца, меди (+1) и некоторых других металлов.

В окислительно-восстановительных реакциях галогенид-ионы (Cl^-, Br^- и $Г^-$) входящие в состав как кислот, так и солей, проявляют восстановительные свойства:

$$MnO_2 + 4HCl = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Восстановительная активность иодид-иона довольно высока, и в водных растворах он может медленно окисляться даже кислородом воздуха:

$$4Г^- + O_2 + 2H_2O = 2I_2 + 4OH^-$$

1.3.4. Кислородные соединения хлора, брома и иода

В кислородных соединениях галогены хлор, бром и иод проявляют степени окисления от +1 до +7.

Оксиды хлора, брома и иода неустойчивы, о чём свидетельствуют довольно низкие температуры разложения (табл. 1.7, 1.8, 1.9), многие из них разлагаются со взрывом.

Оксиды хлора. Хлор непосредственно с кислородом не реагирует, поэтому получают его оксиды косвенным путём.

Существует множество способов получения оксидов хлора. С участием газообразного хлора можно получить только Cl_2O и ClO_2:

$$2Cl_2 + 2HgO = HgO \cdot HgCl_2 + Cl_2O \text{ (жёлто-коричневый газ)}$$

$$Cl_2 + 2AgClO_3 = 2AgCl + O_2 + 2ClO_2 \text{ (жёлто-зеленый газ)}$$

Оксид Cl_2O_6 синтезируют, окисляя ClO_2 озоном:

$$6ClO_2 + 4O_3 = 3O_2 + 3Cl_2O_6 \text{ (красная жидкость)}$$

Хлорный ангидрид Cl_2O_7 получают дегидратацией хлорной кислоты с помощью фосфорного ангидрида:

$$12HClO_4 + 3P_4O_{10} = 4(HPO_3)_3 + 6Cl_2O_7$$

Таблица 1.7

Некоторые характеристики оксидов хлора

Формула оксида	Степень окисления хлора	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C	Условия разложения
Cl_2O	+1	–120,6	2,0	20^0C разлагается со взрывом
ClO_2	+4	–59	11	На свету в присутствии воды диспропорционирует
Cl_2O_4	Смешанный оксид $[Cl^+][Cl^{+7}O_4]$	–117	44,5	20^0C
Cl_2O_6	Смешанный оксид $[Cl^{+5}O_2][Cl^{+7}O_4]$	3,5	203	20^0C
Cl_2O_7	+7	–90,5	80	120^0C разлагается со взрывом

Из табл. 1.7 видно, что из оксидов хлора относительно неустойчив Cl_2O_7. Этот оксид обладает кислотными свойствами. Он взаимодействует с водой и водными растворами щелочей, давая, соответственно, *хлорную кислоту* и ее соли – *перхлораты*:

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

$$Cl_2O_7 + 2NaOH = 2NaClO_4 + H_2O$$

К кислотным оксидам относится и оксид Cl_2O. Взаимодействуя с водой или со щелочью, он дает *хлорноватистую кислоту* и соли – *гипохлориты*, соответственно:

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

$$Cl_2O + 2NaOH = 2NaClO + H_2O$$

Оксиды брома и иода. Оксиды брома и иода (табл. 1.8, 1.9) ещё менее устойчивы, чем оксиды хлора, и поэтому недостаточно изучены.

Таблица 1.8

Некоторые характеристики оксидов брома

Степень окисления брома	Формула оксида	$T_{пл.}$, ^0C	Температура разложения, ^0C
+1	Br_2O	–17,5 (с разложением)	–40
+1, +5	Br_2O_3 $Br^{+1}(Br^{+5}O_3)$	–	–40
+1, +7	Br_2O_4 $Br^{+1}(Br^{+7}O_4)$	–40 (с разложением)	–40
+5	Br_2O_5	–	–

Среди оксидов брома кислотными свойствами обладает Br_2O, который при взаимодействии со щелочами даёт соли – *гипобромиты*:

$$Br_2O + 2NaOH = 2NaBrO + H_2O$$

Двойной оксид Br_2O_3 формально считают ангидридом *бромноватистой* и *бромноватой кислот*.

Среди оксидов иода наиболее изучен *оксид иода (+5), I_2O_5, иодноватый ангидрид*. Он имеет отрицательную энергию образования Гиббса. Его можно получить нагреванием *иодноватой кислоты* при 200^0C в токе сухого воздуха:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$$

Оксид I_2O_5 гигроскопичен и при взаимодействии с водой превращается обратно в HIO_3. Иодноватный ангидрид быстро и количественно окисляет угарный газ:

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

Эту реакцию используют для обнаружения ядовитого угарного газа CO в газовых смесях.

Оксокислоты галогенов (+1) HClO, HBrO, HIO, называемые *хлорноватистой, бромноватистой* и *иодноватистой*, соответственно, известны только в растворах, а в свободном состоянии не выделены. В ряду HClO – HBrO – HIO (табл. 1.6, стр. 15) наблюдается ослабление кислотных свойств, причем иодноватистая кислота HIO может диссоциировать не только как кислота, но и как основание, отщепляя гидроксид, то есть проявляет амфотерные свойства:

$$HIO \rightleftarrows H^+ + OI^- \qquad K_a = 2 \cdot 10^{-11}$$

$$HIO \rightleftarrows OH^- + I^+ \qquad K_b = 10^{-10}$$

Оксокислоты НГО образуются в результате окислительно-восстановительных реакций между хлором, бромом или иодом, соответственно, и водой:

$$Г_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Г^- + НГО$$

Таблица 1.9

Некоторые характеристики оксидов иода

Степени окисления иода	Формула оксида	$T_{пл.}$, ^{0}C	Температура разложения, ^{0}C
+3, +5	I_2O_4 $[I^{+3}O][I^{+5}O_3]$	–	85
+3, +5	I_4O_9 $I^{+3}(I^{+5}O_3)_3$	–	75
+5	I_2O_5	300 (с разложением)	300
+5, +7	I_2O_6 $[I^{+5}O_2][I^{+7}O_4]$	–	100

Максимальная концентрация кислоты НГО отмечена для хлора – 0,030 моль/л, для HBrO она составляет $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для HIO – $6{,}4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Все кислоты НГО являются сильными окислителями, причём, сравнение стандартных электродных потенциалов показывает, что HClO более сильный окислитель, чем Cl_2. Экспериментально это подтверждается тем, что «сухой» хлор менее эффективно отбеливает ткани (окисляет красители), чем «сырой», который содержит воду и, следовательно, HClO. Восстановление HClO, в том числе красителями, может происходить по различным схемам:

$$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O \qquad E^0 = 1{,}484 \text{ В (1)}$$

$$2HClO + 2H^+ + 2e^- = Cl_2 + 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}630 \text{ В (2)}$$

Основным способом получения солей этих кислот являются реакции галогенов с охлаждёнными водными растворами щелочей:

$$Г_2 + 2KOH = KГ + KГO + H_2O$$

Значения констант равновесия реакций в щелочных растворах достаточно высоки, однако, благоприятному течению данной реакции мешает склонность образующихся ионов $ГО^-$ к диспропорционированию:

$$3ГО^- \rightleftarrows ГО_3^- + 2Г^-$$

$$4ГО^- \rightleftarrows ГО_4^- + 3Г^-$$

А для ClO^- возможно диспропорционирование другого типа:

$$2ClO^- \rightleftarrows ClO_2^- + Cl^-$$

Поскольку при низких температурах скорости диспропорционирования ионов малы, реакция хлора с охлаждённым раствором щёлочи, например, КОН позволяет получить смесь солей KCl и KClO – *жавелевую воду*. В реакции хлора с $Ca(OH)_2$ получается смешанная соль CaCl(OCl) – *хлорная известь*.

Реакции получения гипобромитов, из-за высокой скорости диспропорционирования иона BrO^-, можно проводить только при 0^0C.

Гипоиодиты быстро диспропорционируют при любой температуре на I^- и IO_3^-, поэтому их не удаётся получить ни в растворе, ни в кристаллическом состоянии.

Хлористую кислоту $HClO_2$ выделить в чистом виде невозможно из-за большой скорости процесса диспропорционирования:

$$3ClO_2^- = Cl^- + 2ClO_3^-$$

Эта кислота средней силы ($K_д \approx 10^{-2}$), в разбавленных растворах быстро разлагается. Её соли –*хлориты* значительно более устойчивы, чем сама кислота.

Окислительные свойства $HClO_2$ несколько сильнее, чем у HClO:

$$HClO_2 + 3H^+ + 3e^- = 1/2Cl_2 + 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}628\ В$$

$$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}570В$$

Хлористую кислоту обычно получают при взаимодействии разбавленной серной кислоты с водной суспензией хлорита бария:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4$$

К настоящему времени синтезировано достаточно большое количество хлоритов, например, щелочных и щелочноземельных металлов, среди которых наиболее стабильным является хлорит натрия. Хлориты NH_4^+, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+} взрываются при нагревании и при ударе.

Оксокислоты галогенов (+5) $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3. Хлорноватая кислота $HClO_3$ и *бромноватая кислота* $HBrO_3$ известны только в растворах. В индивидуальном состоянии они не выделены, так как при удалении растворителя (при упаривании) разлагаются:

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

$$4HBrO_3 = 2H_2O + 2Br_2 + 5O_2$$

Иодноватую кислоту HIO_3 удалось выделить в твёрдом состоянии, так как при удалении растворителя она не разлагается.

Кислоты $HГO_3$ являются довольно сильными (табл. 1.6, стр. 15), причём в ряду $HClO_3$ – $HBrO_3$– HIO_3 сила кислот убывает. Оксокислоты $HГO_3$ и их соли проявляют окислительные свойства, восстанавливаясь до соответствующего галогенид-иона или галогена.

Соли этих кислот различаются по своей термической устойчивости: причем иодаты значительно устойчивее соответствующих хлоратов и броматов.

Броматы и иодаты щелочных металлов разлагаются с выделением кислорода:

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2$$

$$2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$$

Разложение соответствующих солей переходных металлов, магния и лантаноидов при нагревании сопровождается образованием оксидов металлов:

$$2Cu(BrO_3)_2 = 2CuO + 2Br_2 + 5O_2$$

Хлораты в расплавленном состоянии преимущественно диспропорционируют:

$$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$$

В присутствии катализатора MnO_2 реакция разложения хлоратов идёт с выделением кислорода, подобно тому, как это происходит в броматах и иодатах:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Оксокислоты галогенов (+7). Хлорная кислота $HClO_4$ и её соли – *перхлораты*, а также *иодная кислота* H_5IO_6 и её соли – *периодаты* устойчивее *бромной кислоты* $HBrO_4$ и её солей – *пербромthemатов*.

Хлорная кислота $HClO_4$, представляющая собой бесцветную взрывоопасную жидкость ($T_{пл.} = –102^0C$, $T_{кип.} = 110^0C$), принадлежит к числу наиболее сильных кислот. Активные металлы и оксиды металлов растворяются в ней с образованием солей – перхлоратов:

$$Mg + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2$$

$$MgO + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2O$$

При повышенной температуре безводная $HClO_4$ и её соли являются сильными окислителями. Однако, в растворах значение стандартного электродного потенциала E^0 для $HClO_4$ ниже, чем у других кислот хлора:

$$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- = ½Cl_2 + 4H_2O \quad E^0=1{,}39\ В$$

$$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 4H_2O \quad E^0=1{,}389\ В$$

Иодная кислота, существующая в форме H_5IO_6, в водных растворах проявляет свойства слабой многоосновной кислоты. В таблице 1.6 (стр.15) приведены константы диссоциации только по I, II и III ступени, для IV и V ступеней константы настолько малы, что определить их невозможно. При взаимодействии H_5IO_6 со щелочами образуется три типа солей: KH_4IO_6, $K_2H_3IO_6$, $K_3H_2IO_6$:

$$H_5IO_6 + KOH = H_2O + KH_4IO_6$$

$$H_5IO_6 + 2KOH = 2H_2O + K_2H_3IO_6$$

$$H_5IO_6 + 3KOH = 3H_2O + K_3H_2IO_6$$

Иодная кислота и периодаты – сильные окислители, в водных растворах в кислой среде они быстро окисляют Mn^{2+} до MnO_4^-, причём, реакция протекает быстро:

$$10H_5IO_6 + 14MnSO_4 = 5I_2 + 14HMnO_4 + 14H_2SO_4 + 4H_2O$$

Бромная кислота $HBrO_4$ является сильной кислотой. Она неустойчива и проявляет более сильные окислительные свойства, чем аналогичные соединения хлора и иода. Однако, реакции окисления с участием $HBrO_4$ и пербромата протекают медленнее, чем с H_5IO_6.

1.4. Комплексные соединения

Галогенидные ионы входят в состав комплексных ионов как лиганды. Устойчивость галогенидных комплексов может уменьшаться в ряду $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Так, $[FeF_4]^-$ устойчивее иона $[FeCl_4]^-$. Но для некоторых металлов устойчивость комплексов меняется в обратном порядке. Так, $[HgI_4]^{2-}$ устойчивее $[HgBr_4]^{2-}$.

Известны комплексы, где комплексообразователями являются галогенидные ионы, а лигандами – молекулы галогенов (за исключением фтора), например:

$$Г^- + Г_2 \rightleftarrows [Г_3]^-$$

или

$$Г^- + Г_2 \rightleftarrows [Г^- (Г_2)]^-$$

1.5. Применение

Фтор применяют в ядерной промышленности для перевода урана в гексафторид, который затем разделяют на изотопы.

Фтор используют в химическом синтезе для фторирования органических соединений, синтеза различных хладагентов (фреонов), получения фторопластов, в частности, тефлона. В технике используют фторсодержащие смазки.

Жидкий фтор и его соединения (OF_2, ClF_3, BrF_5) применяют в качестве окислителей ракетного топлива.

Хлор, и его производные используется для производства важных неорганических и органических веществ – поливинилхлорида, хлорбензола, четырёххлористого углерода, хлоропренового каучука, соляной кислоты и т.п. Хлор применяют для отбеливания тканей, при очистке воды и дезинфекции. Производные хлора являются компонентами взрывчатых веществ, ракетных топлив, пиротехнических составов (хлорат калия, перхлораты аммония, калия и натрия).

Бром используется в производстве красителей, лекарственных препаратов.

Иод применяется при получении металлов высокой степени чистоты. Наиболее распространено иодидное рафинирование Ti, Zr и других тугоплавких металлов. Иод используется как катализатор в органическом синтезе; как антисептик и компонент лекарственных средств в медицине.

1.6. Вопросы и задачи

1. Какие валентности и степени окисления имеют элементы 17-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов этой группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 17-й группы.
2. Чем можно объяснить отсутствие положительных степеней окисления у фтора?
3. Чем можно объяснить рост температур плавления и кипения в ряду $F_2 – Cl_2 – Br_2 – I_2$?
4. Почему галогены лучше растворяются в неполярных растворителях? Приведите примеры таких растворителей.
5. Среди галогенов I_2 имеет самую низкую растворимость в воде. Почему в присутствие иодид-ионов растворимость иода увеличится?
6. Чем можно объяснить высокую окислительную способность простых веществ галогенов? Почему окислительная способность снижается от фтора к иоду? Приведите примеры реакций, которые подтверждают уменьшение окислительной способности галогенов от фтора к иоду.
7. Напишите уравнения реакций фтора со следующими веществами: а) кислородом; б) хлором; в) водой; г) криптоном, д) ксеноном. Укажите условия протекания реакций.
8. Напишите уравнения реакций водного раствора хлора со следующими веществами: а) бромидом кальция; б) бромом; в) иодом, г) с раствором гидроксида натрия при 40^0C, д) с раствором гидроксида натрия при 10^0C. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса.
9. Напишите уравнения реакций водного раствора брома со следующими веществами: а) хлором; б) азотной кислотой; в) сернистым газом, г) с раствором гидроксида калия при 40^0C, д) с раствором гидроксида натрия при температуре -10^0C. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса.
10. Напишите уравнения реакций водного раствора иода со следующими веществами: а) хлором; б) азотной кислотой; в) сернистым газом, г) с раствором гидроксида цезия при 20^0C, д) с раствором гидроксида цезия при 90^0C. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса.
11. Приведите примеры реакций, с помощью которых можно получить галогеноводороды. Почему синтез HBr и HI на практике не проводится с использованием реакций галогенов с водородом?
12. Чем объясняются аномально высокие температуры кипения и плавления плавиковой кислоты, по сравнению с остальными галогеноводородами? С чем связано существование гидрофторидов?
13. Приведите примеры реакций, подтверждающих рост восстановительной способности галогенидов в ряду $F^- – Cl^- – Br^- – I^-$.
14. Напишите уравнение реакции получения фторида кислорода. Взаимодействует ли фторид кислорода с водой и щелочами? Какие свойства он проявляет в этих реакциях?
15. Перечислите оксиды хлора, напишите их формулы. Какие степени окисления проявляет хлор в этих оксидах? Напишите уравнения реакций получения этих оксидов.

16. Какие кислотно-основные свойства проявляют Cl_2O, ClO_2 и Cl_2O_7? Напишите уравнения реакций, подтверждающих эти свойства.
17. Чем можно объяснить возрастание силы кислот: а) в ряду оксокислот хлора, б) в ряду оксокислот брома? Как меняются кислотные свойства в ряду оксокислот иода? Как и почему меняется окислительная способность в этих рядах?
18. Как меняется сила и окислительная способность оксокислот, в которых степень окисления галогенов +1?
19. Как меняется сила и окислительная способность оксокислот, в которых степень окисления галогенов +7?
20. Какие соли образует ортоиодная кислота при взаимодействии с растворами щелочей? Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.
21. Составьте уравнение реакции и уравняйте её методом электронно-ионного баланса:
    $KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
    Рассчитайте ΔE^0 и ΔG^0 этой реакции. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях и стандартных состояниях всех участников процесса.
22. В растворе, pH которого равен 2, созданы следующие концентрации молекул и ионов: $C(Cl_2) = 0{,}01M$, $C(Cr^{3+}) = 0{,}1M$, $C(Cl^-) = 0{,}003M$, $C(Cr_2O_7^{2-}) = 0{,}02M$. Напишите сокращенно-ионное уравнение реакции, которая пойдет самопроизвольно. Ответ подтвердите расчетами ΔE и ΔG этой реакции.
23. Рассчитайте pH 0,01M раствора фторида калия при стандартных условиях. Насколько изменится pH этого раствора при нагревании его до 80^0C?
24. Порошок бурого цвета прореагировал с концентрированной соляной кислотой. Выделившийся желто-зеленый газ обесцветил раствор иода. При внесении в колбу с этим газом раскаленной меди появляется желтоватый дым, а при внесении в колбу порошка красного фосфора появляется белый дым. При пропускании этого газа через воду образуется прозрачный раствор, имеющий кислую среду. Напишите уравнения упомянутых реакций.
25. При взаимодействии перманганата калия с иодоводородной кислотой образуется осадок темно-серого цвета. Этот осадок растворили в концентрированной азотной кислоте. Затем к полученному раствору добавили щелочь. Раствор выпарили, остаток нагрели, при этом выделился газ, входящий в состав атмосферы. Напишите уравнения упомянутых реакций.
26. Напишите уравнения реакций, отвечающих цепочкам превращений. Укажите условия их протекания:
    а) $Cl_2 \rightarrow PCl_3 \rightarrow PCl_5 \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaClO_3$;
    б) $KCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow NaCl \rightarrow HCl \rightarrow Cl_2 \rightarrow CaOCl_2$;
    в) $KBr \rightarrow HBr \rightarrow Br_2 \rightarrow HBrO_3 \rightarrow Br_2$;
    г) $Br_2 \rightarrow PBr_5 \rightarrow HBr \rightarrow NaBr \rightarrow HBr \rightarrow Br_2$;
    д) $NaIO_3 \rightarrow I_2 \rightarrow HI \rightarrow KI \rightarrow I_2 \rightarrow KI_3$;
    е) $I_2 \rightarrow HIO_3 \rightarrow I_2O_5 \rightarrow I_2 \rightarrow AlI_3 \rightarrow I_2$.

2. Химия элементов 16-й группы

2.1. Общая характеристика

В 16-ю группу периодической системы входят кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Атомы этих элементов имеют по шесть электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня.

Атомы кислорода отличаются от других элементов этой группы отсутствием *d*-орбитали на внешнем энергетическом уровне. Поэтому он обычно образует только две ковалентные пары за счёт неспаренных электронов. Но в некоторых случаях наличие неподелённых пар на внешнем (втором) энергетическом уровне позволяет ему образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму.

У атомов S, Se, Te, Po число неспаренных электронов при возбуждении может увеличиваться в результате перехода электронов с *s*- и *p*- орбиталей на существующие *d*-орбитали внешнего энергетического уровня. Поэтому эти элементы могут образовывать не только две связи, подобно кислороду, но и четыре или шесть связей.

По электроотрицательности кислород уступает только фтору. Поэтому только в соединениях со фтором, например, O_2F_2 или OF_2, кислород проявляет положительные степени окисления +1 и +2, соответственно. В соединениях с остальными элементами он имеет отрицательные степени окисления –2 или, реже, –1. Другие элементы 16-й группы: S, Se, Te проявляют отрицательные степени окисления –2, а иногда –1, с водородом и металлами, а в соединениях с кислородом, галогенами и другими неметаллами они имеют положительные степени окисления чаще +4 и +6, реже +1 и +2. В живых организмах O, S, Se входят в состав биомолекул в степени окисления –2.

В ряду элементов O – S – Se – Te – Po размер атомов и ионов увеличивается энергия ионизации уменьшается, это приводит к усилению восстановительных свойств, а значит и к ослаблению окислительной активности элементов в этом ряду (табл. 2.1). Неметаллические признаки в этом ряду также ослабевают.

Таблица 2.1

Некоторые свойства элементов 16-й группы

Характеристики	O	S	Se	Te	Po
Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Ковалентный радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,146
Сродство к электрону, эВ	1,47	2,08	2,02	1,97	1,9
Энергия ионизации I_I, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Электроотрицательность	3,44	2,58	2,55	2,10	2,00
Степени окисления	–2, –1, 0, (+1), (+2)	–2, –1, 0, +1, +2, +4, +6	–2, –1, 0, +2, +4, +6	–2, –1, 0, +2, +4, +6	0, +2, +4

2.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Простые вещества 16-й группы от кислорода до теллура имеют только неметаллические модификации и лишь полоний представляет собой тяжёлый мягкий металл серебристого цвета, обладающий радиоактивностью (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Свойства простых веществ

Характеристики	O_2	S, (ромб.)	Se, (гекс.)	Te, (гекс.)	Po
$T_{пл.}$, ^0C	–218,9	115,3	221	450	254
$T_{кип.}$, ^0C	–182,96	444,7	685	988	962
Плотность (н.у.), г/л	1,43	2,06	4,19	6,25	9,14
Стандартный электродный потенциал, В $Э + 2H^+ + 2e^- = H_2Э$ $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	 – 1,229	 0,142 –	 –0,399 –	 –0,793 –	 – –

2.1.2. Водородные соединения

В водородных соединениях $H_2Э$ элементы 16-й группы проявляют, как уже отмечалось, степени окисления –2. Термодинамическая устойчивость этих соединений убывает от H_2O к H_2Te, о чём можно судить по возрастанию $\Delta_fG^0_{298}$ этих соединений, приведённых в таблице 2.3. Более того, селеноводород и теллуроводород имеют положительные значения $\Delta_fH^0_{298}$ больше нуля (табл. 2.2), поэтому легко разлагаются при температуре выше 300^0C и 0^0C, соответственно. В водных растворах $H_2Э$ проявляют слабокислотные свойства, причём в ряду $H_2O – H_2S – H_2Se – H_2Te$ сила кислот возрастает, о чём свидетельствует увеличение значений констант диссоциации по первой ступени (табл 2.3):

$$H_2Э + H_2O \rightleftarrows HЭ^- + H_3O^+$$

Восстановительная способность $H_2Э$ в этом же ряду возрастает, о чём можно судить по уменьшению стандартных электродных потенциалов, приведенных в таблице 2.2.

Все эти закономерности объясняются увеличением длины связи Э – Н от О к Te, вследствие чего происходит ослабление связи в молекулах.

В обычных условиях водородные соединения $H_2Э$, за исключением H_2O, представляют собой ядовитые газы с неприятным запахом. Температуры кипения (рис 1.1, стр. 13) и плавления растут в ряду $H_2S – H_2Se – H_2Te$, так как усиливается ван-дер-ваальсово межмолекулярное взаимодействие из-за увеличения количества электронов в этих молекулах. Однако, температуры кипения и плавления воды не укладываются в эту закономерность, что обусловлено образованием водородных связей, помимо обычного межмолекулярного взаимодействия. В жидкой воде молекулы образуют «сетку»,

называемую полигидролем. Такой порядок расположения молекул отчасти нарушается за счёт теплового движения, а также при образовании растворов.

Таблица 2.3.

Свойства водородных соединений

Соединение	Энергия связи, кДж/моль	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль	K_1 K_2
H_2O	421,8	0	100	–285,8	–237,2	$1{,}146 \cdot 10^{-14}$
H_2S	381	–85,6	–60,3	–20,9	–33,8	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$ $1{,}2 \cdot 10^{-15}$
H_2Se	276	–65,7	–45,5	33,5	19,7	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$ $1{,}0 \cdot 10^{-11}$
H_2Te	238	–51,0	–1,8	99,7	85,1	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ $1{,}0 \cdot 10^{-11}$

2.1.3. Кислородные соединения

В кислородных соединениях сера, селен и теллур имеют степени окисления +4 и +6. Эти элементы образуют два ряда оксидов $ЭO_2$ и $ЭO_3$, которым соответствуют гидроксиды $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$, обладающие кислотными свойствами. В таблице 2.4 сопоставлены константы диссоциации этих кислот. Как видно из приведенных данных, кислоты $H_2ЭO_3$ являются слабыми, их константы диссоциации по I-й и II-й ступеням убывают в ряду H_2SO_3 – H_2SeO_3 – H_2TeO_3, что свидетельствует об ослаблении кислотных свойств.

Таблица 2.4

Константы диссоциации кислот $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$

Кислота $H_2ЭO_3$	K_1	K_2	Кислота $H_2ЭO_4$	K_1	K_2
H_2SO_3	$1{,}41 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	H_2SO_4	–	$1{,}02 \cdot 10^{-2}$
H_2SeO_3	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-9}$	H_2SeO_4	–	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$
H_2TeO_3	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$	$3{,}0 \cdot 10^{-9}$	H_6TeO_6	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$

Кислоты H_2SO_4 и H_2SeO_4 относятся к сильным и почти не отличаются по кислотным свойствам. Теллуровая кислота диссоциирует очень слабо даже по первым двум ступеням (табл. 2.4).

Кислоты $H_2ЭO_3$ и их соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, поскольку элементы S, Se, Te имеют промежуточную степень окисления +4. У соединений серы (+4) преобладают восстановительные свойства, а для селена (+4) и теллура (+4) имеет место обратное: они проявляют преимущественно окислительные свойства, легко восстанавливаются до простых веществ Se^0 и Te^0. Наибольшим стандартным электродным потенциалом процесса обладает селен, а значит, его соединениям присущи более сильные окислительные свойства (табл. 2.5).

Таким образом, окислительные свойства убывают, а восстановительные свойства растут в ряду соединений:

Se(+4) – Te(+4) – S(+4)

Окислительные свойства растут ←

Восстановительные свойства растут →

Кислоты $H_2ЭO_4$ проявляют только окислительные свойства. Причём, наибольший стандартный электродный потенциал у селеновой кислоты (табл. 2.5), из чего можно сделать заключение о наиболее высокой окислительной активности селеновой кислоты по сравнению с серной и теллуровой кислотами:

$H_2SeO_4 – H_6TeO_6 – H_2SO_4$

Окислительные свойства растут ←

Таблица 2.5

Стандартные электродные потенциалы (E^0, В) полуреакций 1 – 3

1. $H_2ЭO_3 + 4H^+ + 4e^- = Э + H_2O$
2. $H_2ЭO_4 + 4H^+ + 2e^- = H_2ЭO_3 + H_2O$
3. $H_6TeO_6 + 2H^+ + 2e^- = H_2TeO_3 + 3H_2O$

Полуреакция	S	Se	Te
1	0,449	0,741	0,529
2	0,172	1,151	1,02
3	–	–	1,12

2.2. Кислород

Кислород является самым распространённым элементом земной коры: 49,4% от массы (или 52,3 мол.%) приходится на атомы кислорода. В атмосфере его находится примерно 23 мас.%, в морской воде 85,8 мас.%, в почвах 49 мас.%, в растениях 70 мас.%, в человеческом организме около 65 мас.%.

Молекулярный кислород O_2 содержится преимущественно в атмосфере, масса его составляет $1{,}2 \cdot 10^{15}$ т. Воды гидросферы растворяют $1{,}5 \cdot 10^{12}$ т O_2. Растворённый в воде кислород является источником энергии живых организмов гидросферы, так как с его участием осуществляется процесс дыхания. Лишь немногие живые организмы, называемые анаэробными, могут обходиться без кислорода.

В состоянии покоя человек вдыхает приблизительно 500 л воздуха в час, в котором содержится ~ 100 л O_2. Но фактически человек использует меньше кислорода, чем вдыхает: лишь 20% вдыхаемого с воздухом кислорода удерживается в организме. Избыток O_2 в крови (80%) обеспечивает достаточную скорость диффузии его через стенки капилляров.

Кислород O_2 расходуется также в процессе гниения растительных и животных останков. Конечными продуктами процессов окисления сложных органических веществ при дыхании, а также при гниении являются, в основном CO_2 и H_2O.

Процесс регенерации кислорода O_2 совершается в растениях. Под действием солнечных лучей в клетках растений синтезируются необходимые им вещества из углекислого газа и воды:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Образующийся при этом кислород возвращается в атмосферу.

Количество O_2, выделяемое растениями, приблизительно в шесть раз больше потребляемого ими при дыхании. Таким образом, они обеспечивают не только себя, но и весь животный мир кислородом.

2.2.1. Физические и химические свойства кислорода

Элемент кислород существует в виде двух простых веществ O_2 и O_3. В атмосфере, вблизи земной поверхности, основная форма существования кислорода – молекула O_2, называемая, как и элемент её составляющий – кислородом.

Другая аллотропная модификация кислорода – O_3 – называется озоном. Он представляет собой газ голубоватого цвета, обладающий, в отличие от кислорода, специфическим запахом.

Молекула O_2 устойчива, энергия связи довольно высока и составляет 494 кДж/моль. Однако наличие двух неспаренных электронов на π-разрыхляющих орбиталях обуславливает довольно высокую химическую активность O_2. С большинством простых и сложных веществ он взаимодействует непосредственно, особенно при нагревании, окисляя их чаще до оксидов, в некоторых случаях до пероксидов, супероксидов.

Восстановительные свойства O_2 проявляет только при взаимодействии с сильнейшими окислителями, например, с такими как F_2, PtF_6:

$$O_2 + F_2 = O_2F_2$$

$$O_2 + 2F_2 = 2OF_2$$

$$O_2 + PtF_6 = O_2[PtF_6]$$

В соединении $O_2[PtF_6]$ роль катиона играет ион O_2^+, называемый диоксигенил. Гексафтороплатинат (+5) диоксигенила $O_2[PtF_6]$ – твёрдое вещество красного цвета,

плавится с разложением при 219^0C. Другие соединения диоксигенила O_2^+ можно получить при взаимодействии O_2F_2 с фторидами BF_3, PF_5, AsF_5, SbF_5:

$$O_2F_2 + BF_3 = O_2[BF_4] + ½\ F_2$$

Молекула озона, в отличие от молекулы кислорода, менее устойчива. Молекула O_3 имеет угловую форму (рис 2.1) и обладает полярностью (дипольный момент $0{,}17 \cdot 10^{15}$ Кл/м). Судя по длине связи (d_{00} = 1,28Å), которая является промежуточной между длиной одинарной связи (1,49Å) и двойной связи (1,207Å), порядок связи равен 1,5.

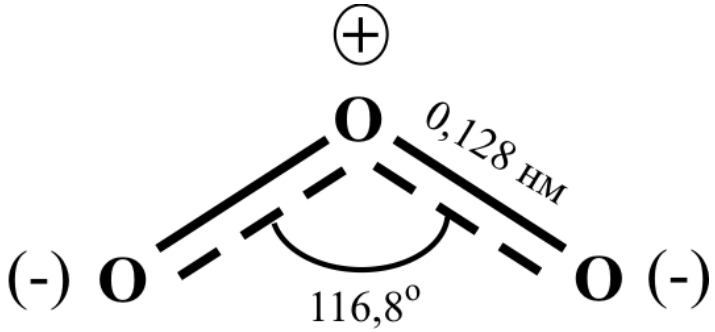


Рис. 2.1 Строение молекулы озона

Процесс образования озона из кислорода не является самопроизвольным (Δ_rG^0 = 325,4 кДж):

$$3O_{2(г)} \rightleftarrows 2O_{3(г)} \qquad \Delta_rH^0 = 284{,}6\ кДж$$

Для протекания такой реакции необходимо подводить энергию к системе в виде электрического разряда или ионизирующей радиации, или тепловой энергии (в последнем случае выход O_3 не превышает 16% даже при повышенном давлении). В природе O_3 синтезируется в высоких слоях атмосферы под воздействием ультрафиолетового излучения (УФ) с длиной волны до 185 нм. Более длинные волны УФ 200 – 300 нм. активируют распад озона. Таким образом, в верхних слоях атмосферы существует химическое равновесие, благодаря которому поглощается наиболее жёсткое ультрафиолетовое излучение, опасное для жизни на Земле.

Озон является более сильным окислителем, чем O_2. Это подтверждает сопоставление стандартных электродных потенциалов:

$$O_{3\ (г)} + H_2O_{(ж)} + 2e^- = O_{2(г)} + 2OH^-_{(р)} \qquad E^0 = 1{,}24\ В$$

$$O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 4e^- = 4OH^-_{(р)} \qquad E^0 = 0{,}401\ В$$

Более высокую окислительную активность O_3 можно объяснить тем, что озон разлагается с выделением атомарного кислорода:

$$O_3 = O_2 + {\cdot}O{\cdot}$$

Так, именно атомарный кислород легко окисляет устойчивое на воздухе в широком температурном интервале серебро до Ag(+1) и даже Ag(+3), в результате чего образуется смешанный оксид $Ag^{+1}Ag^{+3}O_2$:

$$6Ag + 4O_3 = 3Ag_2O_2 + 3O_2$$

Озон, в отличии от кислорода, быстрее окисляет I^- до I_2:

$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

Эту реакцию используют для обнаружения примесей O_3 в газовых смесях.

При взаимодействии O_3 со щелочными металлами и их гидроксидами образуются озониды:

$$M + O_3 = MO_3$$

$$6MOH_{(тв.)} + 4O_3 = 4MO_3 + 2MOH \cdot H_2O + O_2$$

Озониды представляют собой яркоокрашенные соединения, состоящие из катионов щелочных металлов и ионов O_3^-.

2.2.2. Получение кислорода и озона

Основным промышленным способом получения кислорода в настоящее время является разделение жидкого воздуха. Оно основано на том, что температура кипения кислорода выше, чем азота. Хранят кислород под высоким давлением в баллонах из нержавеющей стали.

В лаборатории кислород получают термическим разложением перманганата калия:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Другой способ получения кислорода – каталитическое разложение пероксида водорода.

Для получения озона используют специальные приборы – озонаторы, в которых под действием электрического разряда протекает реакция:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3$$

Выходящий из озонатора газ содержит смесь кислорода и озона.

2.2.3. Соединения кислорода

При взаимодействии O_2 и O_3 с простыми и сложными веществами образуется множество соединений, которое можно подразделить на несколько групп: оксиды (O^{2-}), пероксиды (O_2^{2-}), супероксиды (O_2^-) и озониды (O_3^-), диоксигенилы (O_2^+).

Рассмотрим каждую группу соединений отдельно.

Оксиды – это наиболее многочисленная группа соединений кислорода. К ним относятся вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления (–2). Тип связи в оксиде зависит от природы элемента.

Оксиды металлов можно отнести к ионным соединениям, если металл находится в одной из низших степеней окисления (+1 или +2) и по электроотрицательности сильно отличается от кислорода. По мере увеличения степени окисления металла связь становится всё более ковалентной. Оксиды неметаллов относятся к соединениям с ковалентной полярной связью.

Оксиды могут обладать кислотными, основными или амфотерными свойствами.

Кроме того, существуют несолеобразующие (безразличные) оксиды (N_2O, NO, MoO_2 и др.), которые не проявляют ни кислотных, ни основных свойств. Для них характерны только окислительно-восстановительные реакции.

К оксидам с кислотными свойствами (кислотным оксидам) относятся большинство оксидов неметаллов (CO_2, P_2O_5, SO_2, и др.), а также оксиды металлов в высоких степенях окисления (CrO_3, Mn_2O_7 и др.).

Кислотные оксиды при взаимодействии с водой образуют кислоты (гидроксиды с кислотными свойствами):

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4$$

При взаимодействии кислотных оксидов с основными оксидами и основаниями образуются соли:

$$P_2O_5 + 3BaO = Ba_3(PO_4)_2$$

$$P_2O_5 + 3Ba(OH)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 3H_2O$$

К оксидам с основными свойствами (основным оксидам) относятся оксиды щелочных металлов (например, Li_2O, Na_2O), щелочноземельных металлов (например, CaO, BaO), а также оксиды некоторых переходных металлов (например, CrO, V_2O_3).

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов соединяются с водой, образуя основания (гидроксиды с основными свойствами):

$$Li_2O + H_2O = 2LiOH$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Основные оксиды всех остальных металлов не взаимодействуют с водой. Поэтому получить соответствующий гидроксид можно косвенным способом. Один из наиболее универсальных косвенных способов можно представить следующей схемой:

1 стадия: Оксид + Кислота = $Соль_1$ + Вода

2 стадия: $Соль_1$ + Щёлочь = Основание + $Соль_2$

Например:

$$Ti_2O_3 + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2O$$

$$TiCl_3 + 3NaOH = Ti(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, а также с кислотами, образуя соли:

$$CaO + SO_3 = CaSO_4$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$$

Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но реагируя при особых условиях с кислотными и основными оксидами, а также с кислотами и щелочами, образуют соли:

$$Al_2O_3 + CaO \xrightarrow{t} Ca(AlO_2)_2$$

$$Al_2O_3 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} Ca(AlO_2)_2 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + P_2O_5 \xrightarrow{t} 2AlPO_4$$

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$

Характер оксида зависит от природы элемента и определяется его положением в Периодической системе. Так, в периодах с увеличением порядкового номера элемента (т. е. при движении слева направо по периоду) у оксидов основные свойства ослабевают и постепенно нарастают кислотные.

Оксиды	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
	Основной оксид	Основной оксид	Амфотерный оксид	Кислотные оксиды			
Гидроксиды	NaOH	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
	Сильное основание	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Средней силы кислота	Сильная кислота	Очень сильная кислота

В группах Периодической системы кислотные свойства у оксидов убывают с увеличением порядкового номера элемента. Например, B_2O_3 – кислотный оксид; Al_2O_3 – амфотерный оксид; Ga_2O_3 – амфотерный оксид; In_2O_3 – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; Tl_2O_3 – основный оксид.

Пероксиды, супероксиды (они же надпероксиды), озониды. Молекулы O_2 и O_3 в химических превращениях могут, не разрушаясь присоединять электроны образуя:

пероксид-ион (O_2^{2-}) $O_2 + 2e^- = O_2^{2-}$

надпероксид-ион (O_2^-) $O_2 + 1e^- = O_2^-$

озонид-ион (O_3^-) $O_3 + 1e^- = O_3^-$

В подгруппе щелочных металлов в ряду Li – Na – K – Rb – Cs возрастает устойчивость пероксидов и супероксидов. Так, в отличие от Li, дающего при сгорании на воздухе оксид Li_2O, натрий образует преимущественно пероксид Na_2O_2, а K, Rb, Cs – супероксиды KO_2, RbO_2, CsO_2. А при взаимодействии с озоном щелочные металлы образуют озониды MO_3.

В ряду металлов 2-й группы Be – Mg – Sr – Ba при взаимодействии с O_2 образуются оксиды, и лишь барий и стронций способны давать относительно устойчивые пероксиды SrO_2 и BaO_2.

Пероксиды, супероксиды, озониды являются сильными окислителями. Наиболее важным из них, в практическом отношении, является пероксид водорода H_2O_2 (перекись водорода).

Для получения H_2O_2 в промышленности используют обработку пероксида бария BaO_2 холодной разбавленной кислотой:

$$BaO_2 + 2H^+ = Ba^{2+} + H_2O_2$$

Пероксид водорода получают также электролитическим способом. В водный раствор H_2SO_4 или NH_4HSO_4 помещают два электрода и пропускают постоянный ток. На аноде происходят следующие процессы:

$$2HSO_4^- - 2e^- = S_2O_8^{2-} + 2H^+$$

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O = 2HSO_4^- + H_2O_2$$

На катоде выделяется водород:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

В результате получают раствор H_2O_2. Чистый H_2O_2 можно получить из этого раствора перегонкой при 80^0C и пониженном давлении.

Пероксид водорода представляет собой бесцветную жидкость, неограниченно растворяющуюся в воде. Температура плавления $-1{,}7^0$C, а температура кипения при нормальном давлении 152^0C.

В водных растворах пероксид водорода проявляет свойства слабой кислоты:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^- \qquad K = 2{,}24 \cdot 10^{-12}$$

Для пероксидов характерны реакции, протекающие с разрывом связи O – O, при этом степень окисления кислорода меняется на (–2) или (0), т. е. пероксиды проявляют свойства окислителя или восстановителя. Например:

$$H_2O_2 + 2KI = I_2 + 2KOH$$

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Окислительные свойства у пероксидов выражены довольно сильно, о чем можно судить по значению стандартного электродного потенциала:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O \qquad E^0 = 1{,}78\text{В}$$

Пероксид водорода довольно неустойчив, он диспропорционирует на O_2 и воду:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

На свету, при нагревании или в присутствии катализатора (например, MnO_2) скорость реакции диспропорционирования значительно возрастает, и реакция может протекать со взрывом. Поэтому, поступает в продажу H_2O_2 в тёмной посуде и содержит ингибиторы. Хранить его надо на холоде.

2.3. Сера

2.3.1. Простое вещество

Распространённость серы меньше, чем у кислорода, её содержание в земной коре 0,03 мас. %, а в мировом океане 0,09 мас. %.

В природе залежи самородной серы находятся вблизи вулканов: в Италии (на Сицилии), в США (штаты Луизиана и Техас), в Японии. Но в основном сера встречается в виде сульфидов металлов, например, ZnS (цинковая обманка), PbS (свинцовый блеск), $CuFeS_2$ (халькопирит) и полисульфидов, например, FeS_2 (пирит), др.

Часто сера входит в состав минералов в виде сульфатов: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс), $BaSO_4$ (тяжёлый шпат) и др. Некоторые минеральные источники содержат сероводород H_2S. Вулканические газы имеют в своём составе довольно большое количество сернистого газа SO_2.

Сера при обычных условиях существует в нескольких аллотропных модификациях, две из которых кристаллические – ромбическая (α) и моноклинная (β); имеются также пластическая и аморфная модификации.

Формы α и β имеют разную кристаллическую структуру, но в узлах кристаллической решётки находятся одинаковые молекулы S_8, имеющие кольцевое строение. Атомы серы в молекуле связаны друг с другом ковалентными одинарными связями.

Пластическую серу получают, выливая её в холодную воду в расплавленном и нагретом до температуры выше 400^0C состоянии. Резкое охлаждение даёт возможность зафиксировать формы молекул серы при высоких температурах, а именно, их линейное строение. В таком состоянии сера представляет собой твёрдое, пластичное вещество. Но через некоторое время линейные молекулы снова становятся циклическими молекулами S_8. Сера перестаёт быть пластичной и становится хрупкой. Она меняет свою окраску с тёмно-янтарной, характерной для пластической серы, на светло-жёлтую, присущую сере ромбической, наиболее устойчивой при комнатной температуре.

Аморфная сера выделяется обычно в результате реакций, протекающих в растворах, например, при действии сильных кислот на тиосульфаты щелочных металлов:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$$

Образующаяся тиосерная кислота легко разлагается с выделением аморфной серы:

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$$

Сера химически довольно активна. Она проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Сера окисляет при нагревании металлы, образуя сульфиды. Исключение составляет ртуть, которая взаимодействует с серой уже при комнатной температуре:

$$Fe + S \xrightarrow{t} FeS$$

$$Hg + S = HgS$$

С водородом сера вступает в обратимую реакцию при повышенной температуре (~350^0C). В этих условиях равновесие смещено вправо. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению сероводорода – равновесие смещается влево:

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S + 20 \text{ кДж}$$

Восстановительные свойства сера проявляет также при нагревании. На холоду она энергично окисляется только фтором:

$$S + 3F_2 = SF_6$$

Иод не реагирует с серой, а хлор и бром окисляют её до степени окисления +1, а при избытке хлора и до +2:

$$2S + Br_2 = S_2Br_2$$

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$

$$S + Cl_{2(изб.)} = SCl_2$$

В кислороде сера горит голубоватым пламенем, образуя сернистый газ:

$$S + O_2 = SO_2$$

Кислоты-окислители взаимодействуют с серой, превращая её в H_2SO_4:

$$S + 2HNO_3 = 2NO + H_2SO_4$$

В горячих водных растворах щелочей сера диспропорционирует на сульфиды и сульфиты:

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

2.3.2. Водородные соединения серы

С водородом сера образует ряд соединений с общей формулой H_2S_n (где n = 1 – 23), которые называют сульфанами. Простейшим представителем этого класса соединений является моносульфан, или сероводород, H_2S.

Сероводород H_2S – бесцветный ядовитый газ с запахом «тухлых яиц». Ядовитость сероводорода нельзя недооценивать, так как содержание его в воздухе 0,0005 об.% вызывает отравление человека, первыми признаками которого является потеря сознания. Более значительные концентрации H_2S могут вызвать мгновенную смерть от паралича дыхания. Противоядием является свежий воздух, так как кислород окисляет H_2S, переводя серу в неядовитые формы.

Сероводород получают обычно действием разбавленных кислот на сульфиды:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

В природе H_2S образуется при гниении растительных и животных останков под воздействием микроорганизмов. Некоторые виды фотосинтезирующих бактерий, например, зелёные серные бактерии, употребляют сероводород в пищу и выделяют серу:

$$2H_2S + CO_2 = H_2CO + H_2O + S$$

Сероводород растворим в воде, при 20^0C и 1 атм в 1 литре воды растворяется 2,56 л H_2S, что отвечает молярной концентрации ~ 0,1 моль/л. Такой раствор называется сероводородной водой. Раствор H_2S в воде имеет кислую реакцию (pH < 7). Сероводородная кислота очень слабая, её диссоциация происходит в две ступени:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

При пропускании сероводорода через водный раствор щёлочи получаются соли – сульфиды, а в случае избытка H_2S – гидросульфиды:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

$$Na_2S + H_2S = 2NaHS$$

или

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

Сульфиды можно получить также и другими способами. Например, при пропускании сероводорода через растворы солей свинца, меди, серебра, висмута, кадмия, сурьмы и олова. У сульфидов этих металлов ПР чрезвычайно мало, оно лежит в пределах от $2{,}5\cdot10^{-27}$ (SnS) до $2\cdot10^{-50}$ (Ag_2S), а концентрация ионов S^{2-}, образующихся при диссоциации сероводорода достаточна для их осаждения:

$$2AgNO_3 + H_2S = 2HNO_3 + Ag_2S\downarrow$$

Сульфиды марганца, цинка, железа, кобальта и никеля выпадают в осадок, если в растворе создать щелочную среду, поскольку именно в такой среде усиливается диссоциация H_2S, в результате чего концентрация ионов S^{2-} оказывается достаточной для осаждения сульфидов с большим значением произведения растворимости ($\sim10^{-18}$–10^{-26}):

$$Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S = 2NH_4NO_3 + MnS\downarrow$$

Для получения сульфидов используют также процесс восстановления сульфатов углём:

$$Na_2SO_4 + 4C \xrightarrow{t} Na_2S + 4CO$$

Однако, самый простой способ получения сульфидов – прямой синтез (непосредственное соединение элементов):

$$2Ag + S \xrightarrow{t} Ag_2S$$

Сульфиды большинства металлов плохорастворимы.

Растворимость сульфидов возрастает при увеличении кислотности раствора вследствие связывания S^{2-} в сероводород:

$$MeS + 2H^+ \rightleftarrows Me^{2+} + H_2S$$

Однако сульфиды серебра, ртути, свинца, висмута, меди и кадмия в обменные реакции не вступают, так как обладают очень низкими значениями ПР. В подобных случаях для растворения сульфидов применяют концентрированную HNO_3, которая окисляет S^{2-}, переводя соединение в растворимые соли, например:

$$CuS + 8HNO_3 = 8NO_2 + CuSO_4 + 4H_2O$$

Растворимые сульфиды щелочных металлов довольно сильно гидролизованы, поэтому их растворы имеют сильнощелочную реакцию:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

Сульфиды Al_2S_3 и Cr_2S_3 необратимо гидролизуются, и в водных растворах они полностью разлагаются:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

$$Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$$

Все известные гидросульфиды хорошо растворимы в воде.

2.3.3. Полисульфиды

Для серы характерно образование полимерных гомоцепей –S–S–, например, восьмичленные кольца в структуре ромбической и моноклинной серы или цепочки S_n в пластической сере. Довольно прочная связь –S–S– играет значительную роль при образовании полисульфидов (S_n^{2-}):

$$K_2S_{\text{(насыщ. р-р)}} + S = K_2S_2$$

Ионы S_n^{2-} (n = 2–5) представляют собой зигзагообразные цепочки из атомов серы. При обработке полисульфидов сильной кислотой образуется смесь водородных соединений H_2S_n, сульфанов:

$$K_2S_n + 2HCl = H_2S_n + 2KCl$$

Сульфаны в обычных условиях представляют собой жёлтые маслянистые жидкости. Полисульфиды по сути являются солями сульфанов H_2S_n. В природе довольно распространён минерал пирит FeS_2 (дисульфид железа), который является солью сульфана H_2S_2 (персульфид водорода).

Связи –S–S–, «сульфидные мостики», играют важную роль в создании особой конфигурации целого ряда ферментов, вследствие чего они катализируют биохимические реакции.

Водородные соединения и их соли являются довольно сильными восстановителями. В зависимости от природы окислителя и условий протекания реакций они окисляются до S, SO_2, SO_4^{2-}:

$$2H_2S + O_{2(\text{недост.})} = 2S + 2H_2O$$

$$H_2S + I_2 = S + 2HI$$

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

2.3.4. Кислородные соединения серы

В соединениях с кислородом сера проявляет степени окисления +4 и +6, образуя кислотные оксиды SO_2 и SO_3.

Оксид серы (+4), сернистый газ, SO_2 – бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде (40 л SO_2 на 1 л H_2O при обычных условиях). Водный раствор SO_2 называют сернистой кислотой, хотя молекул H_2SO_3 не обнаружено.

Сернистый газ получают при сгорании серы, обжига сульфидных руд, сжигания сероводорода. Его выделяют из сырой нефти и получают как побочный продукт при производстве цемента:

$$2CaSO_4 + C + 2SiO_2 = 2CaSiO_{3(\text{цемент})} + 2SO_2 + CO_2$$

При пропускании сернистого газа через раствор щёлочи образуются сульфиты (SO_3^{2-}), а при избытке SO_2 – гидросульфиты (HSO_3^-):

$$2NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3$$

или

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$

Хорошо растворимы в воде только сульфиты щелочных металлов, а также кислые соли гидросульфиты.

Соединения серы (+4) проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства. Сернистый газ и сульфиты – сильные восстановители, они легко окисляются до сульфата SO_4^{2-}, особенно в растворах, кислородом воздуха, галогенами, пероксидом водорода и др.:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$$

$$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Окислительные свойства соединений серы (+4) проявляются только при взаимодействии с сильными восстановителями:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

$$SO_2 + 4HI = 2I_2 + 2H_2O + S$$

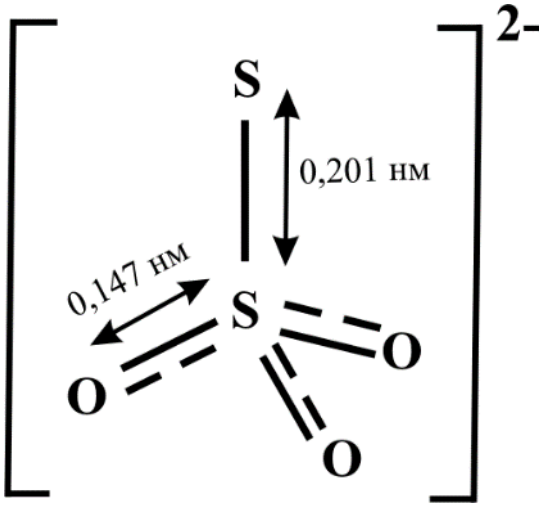
Сульфиты термически неустойчивы, при нагревании они разлагаются на оксид металла и сернистый газ:

$$BaSO_3 = BaO + SO_2$$

Сульфиты щелочных металлов при прокаливании диспропорционируют на сульфид и сульфат, которые более устойчивы, чем соответствующие оксиды:

$$4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$$

Тиосульфаты. При кипячении растворимых сульфитов с порошком серы происходит образование иона $S_2O_3^{2-}$ (тиосульфат):



Здесь тоже проявляется склонность серы к образованию связи –S–S–:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Тиосульфаты проявляют восстановительные свойства. Сильными окислителями, например, хлором, они окисляются до SO_4^{2-}, а более слабыми окислителями, такими как I_2, до $S_2O_6^{2-}$:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 8HCl + H_2SO_4$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Тиосульфаты являются солями слабой и неустойчивой тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$. Эта кислота разлагается даже при комнатной температуре:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

Оксид серы (+6), серный ангидрид, SO_3 – при обычных условиях летучая жидкость ($t_{кип.}$ = 44,8^{0}C). Получают его окислением сернистого газа в присутствии катализаторов (NO_2, Pt или V_2O_5), при температуре 400 – 500^{0}C и давлении 2 – 10 атм:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Оксид серы (VI) взаимодействует с водой, образуя серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 132{,}6\ кДж$$

Серная кислота – бесцветная тяжелая маслянистая жидкость, затвердевающая при +10,4^{0}C.

В воде H_2SO_4 растворяется неограниченно и ведёт себя как довольно сильная двухосновная кислота, диссоциирующая практически полностью по I-й ступени, а по II-й ступени диссоциация протекает как у электролита средней силы:

$$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

Растворение H_2SO_4 в воде сопровождается выделением большого количества теплоты за счёт процесса образования гидратов $H_2SO_4 \cdot nH_2O$, n = 1 – 5. Смешивать H_2SO_4 с водой поэтому следует очень осторожно, вливая серную кислоту в воду, а не наоборот, чтобы избежать вскипания воды и её разбрызгивания.

Концентрированная серная кислота служит водоотнимающим средством. Например, она обугливает органические вещества, обезвоживает кристаллогидраты, осушает газовые смеси:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2SO_{4(конц.)} = 6C + 6H_2SO_4 \cdot H_2O$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_{4(конц.)} = CuSO_4 + H_2SO_4 \cdot 5H_2O$$

Концентрированная H_2SO_4 – довольно сильный окислитель. Она окисляет металлы и неметаллы. Продуктом её восстановления является, преимущественно, сернистый газ. Однако в зависимости от активности восстановителя, температуры, концентрации кислоты могут получаться и другие продукты – сера и сероводород:

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S + 4H_2O$$

$$4Mg + 5H_2SO_4 = 4MgSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Являясь двухосновной кислотой, H_2SO_4 образует два типа солей: средние – сульфаты, например, Na_2SO_4, $CuSO_4$, $BaSO_4$, и кислые – гидросульфаты, например, $NaHSO_4$, $KHSO_4$.

Все гидросульфаты и большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Многие сульфаты выделяются из водных растворов в виде кристаллогидратов, например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – пентагидрат сульфата меди или медный купорос; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – гептагидрат железа или железный купорос.

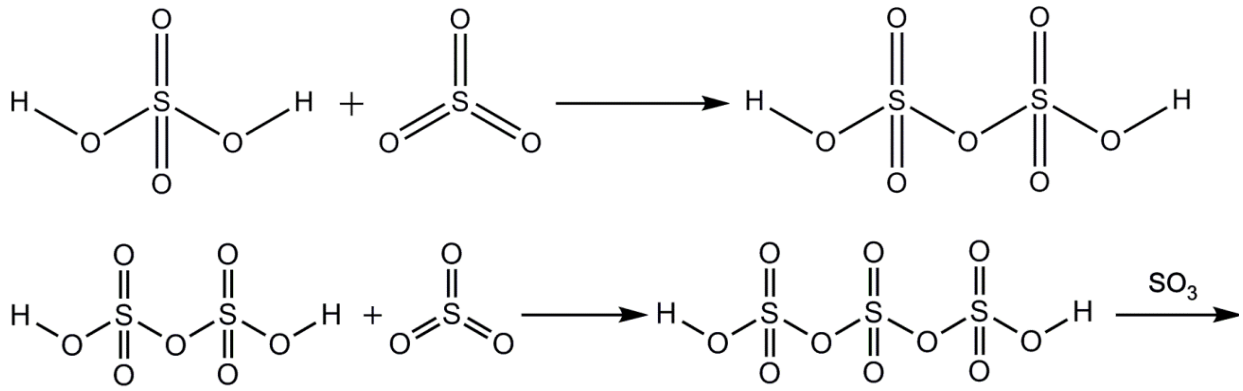
В промышленности серную кислоту производят преимущественно контактным способом из серного ангидрида SO_3, который, в свою очередь, получают окислением сернистого газа:

$$SO_2 + ½O_2 \rightleftarrows SO_3 + 197 \text{ кДж}$$

Эта реакция обратима, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье смещению равновесия в сторону образования SO_3 способствует повышение давления и понижение температуры. Однако, при невысоких температурах скорость реакции очень мала, поэтому процесс проводят при высокой температуре и в присутствии катализатора для увеличения скорости реакции.

Полученный SO_3 поглощают не чистой водой, а раствором серной кислоты, так как реакция взаимодействия с водой сопровождается выделением такого большого количества теплоты, что происходит испарение образовавшейся серной кислоты.

Оксид серы (+6) обычно поглощается раствором серной кислоты (ω = 98%), образуя олеум, который представляет собой смесь полисерных кислот ($H_2S_2O_7$ – дисерная кислота, $H_2S_3O_{10}$ – трисерная кислота и т.д.):



При добавлении к воде олеума получают серную кислоту:

$$H_2O + H_2S_2O_7 = 2H_2SO_4$$

2.4 Селен, теллур, полоний

Селен и теллур встречаются в природе как примеси в сульфидных рудах, а также в виде минералов, наиболее важные из которых берцелианит Cu_2Se, тиеманит HgSe, алтаит PbTe, сильванит $AgAuTe_4$. Полоний как продукт распада встречается в урановых и ториевых рудах. Он не имеет стабильных изотопов. Самый долгоживущий изотоп полония имеет период полураспада 138 дней.

2.4.1. Простые вещества

Селен и теллур представляют собой кристаллические вещества соответственно серого и серебристо-белого цвета. Полоний – тяжелый и легкоплавкий металл, серебристо-серого цвета. Он радиоактивен и светится в темноте. Некоторые характеристики селена, теллура и полония представлены в табл. 2.1 (стр. 32).

Так же, как и сера, селен имеет большое число полиморфных модификаций, из которых наиболее устойчивой является «серый селен». Его структура состоит из спиральных цепей. У теллура только одна полиморфная модификация, которая по строению схожа с «серым селеном».

Подобно сере селен, теллур и полоний при нагревании взаимодействуют с металлами, образуя соответственно селениды, теллуриды и полониды:

$$2К + Э = К_2Э$$

Кислород при нагревании окисляет их до оксидов состава $ЭO_2$:

$$Э + O_2 = ЭO_2$$

В отличие от серы, хлор и бром окисляют селен, теллур и полоний до степени окисления (+4):

$$Э + 2Г_2 = ЭГ_4$$

Иод окисляет теллур и полоний также до степени окисления (+4).

При нагревании в водных растворах щелочей селен и теллур диспропорционируют:

$$3Э + 6NaOH = 2Na_2Э + Na_2ЭO_3 + 3H_2O \quad (Э = Se, Te)$$

Как и другие неметаллы, селен и теллур не взаимодействуют с кислотами-неокислителями. Полоний, являясь довольно активным металлом, медленно растворяется в разбавленной соляной кислоте, вытесняя водород:

$$Po + 2HCl = PoCl_2 + H_2$$

Гидратированный ион Po^{2+} окрашен в розовый цвет. Под воздействием собственной радиации розовый хлорид превращается в желтый $PoCl_4$:

$$2PoCl_2 = PoCl_4 + Po$$

Сильная радиоактивность полония отражается на устойчивости всех его соединений: они быстро разлагаются. Даже стеклянная посуда, в которой хранят соединения полония, становится хрупкой, в ней появляются трещины.

Концентрированная азотная кислота окисляет селен и теллур до селенистой и теллуристой кислот, а полоний – до нитрата полония (+4):

$$3Э + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2ЭO_3 + 4NO$$

$$Po + 8HNO_3 = Po(NO_3)_4 + 4NO_2 + 4H_2O$$

2.4.2. Получение селена, теллура и полония

Селен и теллур получают как побочные продукты при комплексной переработке сульфидных руд цветных металлов. Полоний в виде его соединений в настоящее время получают с помощью ядерных реакций.

2.4.3. Соединения селена и теллура с водородом

Прямым взаимодействием водорода с селеном и теллуром получить селеноводород и теллуроводород невозможно. Их получают с помощью обменных реакций селенидов и теллуридов с кислотами, например, с соляной кислотой:

$$MgЭ + 2HCl = MgCl_2 + H_2Э \qquad (Э = Se, Te)$$

В обычных условиях $H_2Э$ (Э = Se, Te) представляют собой газы, ядовитые, с неприятным запахом. Сопоставление свойств селеноводорода и теллуроводорода в сравнении со свойствами воды и сероводорода проведено в табл. 2.3 (стр. 34) и на рис.1.1 (стр. 13).

Аномальные свойства воды, как выше отмечалось, объясняются образованием водородных связей, а изменение свойств водородных соединений остальных элементов 16-й группы при движении по группе сверху вниз происходит вполне закономерно.

Селеноводород и теллуроводород неустойчивы: они имеют положительные энтальпии образования и энергии Гиббса образования (табл. 2.3, стр. 34), поэтому селеноводород разлагается на простые вещества при небольшом нагревании, а теллуроводород при комнатной температуре:

$$H_2Э = Э + H_2$$

Селеноводород и теллуроводород проявляют более сильные восстановительные свойства, чем сероводород (табл. 2.2, стр.33). Они в водных растворах легко окисляются кислородом воздуха и другими окислителями до простых веществ:

$$2H_2Э + O_2 = 2Э + 2H_2O$$

$$2H_2Э + I_2 = 2Э + 2HI$$

$$3H_2Э + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2KOH + 2H_2O + 3Э$$

При поджигании водородные соединения селена и теллура горят с образованием $ЭO_2$:

$$2H_2Э + 3O_2 = 2ЭO_2 + 2H_2O$$

В водных растворах селеноводород и теллуроводород проявляют слабые кислотные свойства. Из табл.2.3 (стр. 34), где приведены их константы диссоциации, видно, что сила кислот закономерно растет в ряду $H_2S – H_2Se – H_2Te$.

Селеноводородная кислота, так же, как и сероводородная, образует два ряда солей: средние соли – селениды (например, Na_2Se, CuSe, Ag_2Se) и кислые – гидроселениды (например, NaHSe). У теллуроводородной кислоты известны только средние соли, называемые теллуриды (например, K_2Te).

Селен и теллур образуют полиселениды M_2Se_n и полителлуриды M_2Te_n. Так же, как и у серы, эти соединения образуются при взаимодействии простых веществ с горячими растворами или расплавами селенидов, или теллуридов, например:

$$K_2Э + Э = K_2Э_2$$

2.4.4. Кислородные соединения селена, теллура и полония

Оксиды селена и теллура состава $ЭO_2$ и $ЭO_3$ представляют собой белые кристаллические вещества, обладающие кислотными свойствами.

Оксиды SeO_2 и TeO_2 при взаимодействии со щелочами образуют соли селенистой H_2SeO_3 кислот (*селениты*) и теллуристой H_2TeO_3 кислоты (*теллуриты*) соответственно:

$$SeO_2 + 2KOH = K_2SeO_3 + H_2O$$

$$TeO_2 + 2KOH = K_2TeO_3 + H_2O$$

Для оксидов $ЭO_2$ и соответствующих им кислот $H_2ЭO_3$ характерны как восстановительные, так и окислительные свойства с преобладанием последних. При взаимодействии с оксидом серы (+4), у которого, наоборот, восстановительные свойства сильнее окислительных, протекают реакции:

$$SeO_2 + 2SO_2 = 2SO_3 + Se$$

$$H_2TeO_3 + 2SO_2 = Te + SO_3 + H_2SO_4$$

Для того, чтобы окислить кислородные соединения селена (+4) и теллура (+4) до степени окисления (+6), необходимы сильные окислители, например:

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$$

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$$

В отличие от сернистой кислоты селенистая и теллуристая кислоты относительно устойчивы и могут быть выделены в чистом виде. Их свойства сопоставлены со свойствами сернистой кислоты в табл. 2.4 (стр. 34). Видно, что сила кислот в ряду H_2SO_3 – H_2SeO_3 – H_2TeO_3 ослабевает, а наиболее сильными окислительными свойствами обладает кислота H_2SeO_3.

Оксид SeO_3 при взаимодействии со щелочами образует соли селеновой кислоты H_2SeO_4 (*селенаты*):

$$SeO_3 + 2NaOH = Na_2SeO_4 + H_2O$$

Оксид TeO_3 реагирует со щелочами, образуя соли теллуровой кислоты H_6TeO_6. Константы диссоциации кислоты H_6TeO_6 (табл. 2.4, стр. 34) свидетельствуют о том, что это очень слабая кислота, которая не может быть полностью нейтрализована и образует только кислые соли, например:

$$TeO_3 + 2NaOH + H_2O = Na_2H_4TeO_6$$

С водой с образованием кислот взаимодействуют только оксиды селена:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

$$SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$$

Оксид полония (+4), PoO_2, проявляет амфотерные свойства. Он реагирует с расплавами щелочей и растворами кислот:

$$PoO_2 + 2KOH_{(расплав)} = K_2PoO_3 + H_2O$$

$$PoO_2 + 2H_2SO_4 = Po(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Оксид полония (+6), PoO_3, по свойствам близок к TeO_3, но кислотные свойства у него выражены слабее.

Оксокислоты серы, селена и теллура в степени окисления (+6) отличаются друг от друга как по строению, так и по свойствам. Селеновая кислота H_2SeO_4 очень похожа на серную (табл. 2.4, стр.34). Она полностью диссоциирует по первой ступени и имеет очень близкую константу диссоциации по второй ступени. Подобно серной кислоте она присоединяет оксид SeO_3 и образует полиселеновые кислоты.

Структура иона SeO_4^{2-}, так же, как и иона SO_4^{2-}, тетраэдрическая, в то время как в молекуле H_6TeO_6 атом теллура находится в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода.

По окислительной способности теллуровая кислота практически немного уступает селеновой, причем обе они являются намного более сильными окислителями, чем серная кислота (табл.2.4, стр.34). Например, в отличие от концентрированной серной кислоты теллуровая кислота окисляет даже такой слабый восстановитель как Cl^-:

$$H_6TeO_6 + 2HCl = H_2TeO_3 + Cl_2 + 3H_2O$$

2.5. Применение

Кислород (O_2) на практике применяют на многих химических производствах: при получении серной кислоты, азотной кислоты и др., а также в металлургическом производстве при получении стали, никеля и т.п. Практическое применение озона O_3 основано на его сильном окисляющем действии, которое приводит к гибели грибков, бактерий, вирусов. Поэтому озонированным воздухом пользуются для дезинфекции складских помещений, для устранения неприятных запахов и при кондиционировании воздуха, а также для стерилизации питьевой воды.

Пероксид водорода применяют для отбеливания различных материалов, обеззараживания сточных вод, и как один из компонентов ракетного топлива. Раствор H_2O_2 является хорошим кровоостанавливающим и дезинфицирующим средством, поэтому его используют для обработки ран при оказании первой медицинской помощи.

Пероксиды щелочных металлов применяют в автономных системах (подводные лодки, космические станции) для воспроизводства O_2 в аварийных ситуациях:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

Сера и её соединения, особенно серная кислота, находят очень большое применение в производстве резины, красителей, удобрений, моющих средств и др. Сернистый газ убивает микробы и обладает отбеливающим действием. Им окуривают овощехранилища, а также бочки на пивоваренных и винодельческих заводах в целях дезинфекции. С помощью сернистого газа отбеливают корзины из ивовых прутьев, шерсть, шёлк, хлопок и солому.

Селен в настоящее время находит широкое применение в качестве светочувствительного материала в копировальных устройствах и лазерных принтерах. Селен в больших дозах ядовит, но его малые дозы являются жизненно необходимыми. Человек должен получать его в сутки 0,00001 г в сутки. Концентрация селена в крови от 0,001 до 0,004 ммоль/л. Селен является антиоксидантом. Селен предохраняет нуклеиновые кислоты от повреждений. Избыток седена вреден как для людей, так и для животных. При повышенном содержании селена возникает болезнь «селеноз». При этом заболевании происходит выпадение волос, разрушение ногтей. В последнее время было установлено, что селен обладает противо опухолевым действием.

Теллур применяют в синтезе полупроводников, при вулканизации каучука, в производстве свинцовых кабелей, поскольку даже небольшие добавки теллура значительно улучшают их механические свойства. Соединения теллура используют как основной материал для производства термоэлементов, а также в стекольной промышленности для окраски стекла. Теллур обнаружен в живых организмах. В случае избытка теллура в организме происходит замещение серы в тиоловых группах, что приводит к ингибированию ферментов.

Полоний применяют в науке и технике как источник монохроматического α-излучения. Его используют и как источник тепловой энергии на космических станциях.

2.6. Вопросы и задачи

1. Какие устойчивые степени окисления проявляют элементы 16-й группы в своих соединениях? Приведите примеры соединений кислорода, в которых он проявляет положительные степени окисления.
2. Чем объясняется большая окислительная способность озона по сравнению с кислородом? Напишите уравнения реакций: а) с золотом; б) оксидом азота (+4); в) с калием.
3. В в виде каких аллотропных модификаций существует сера? Напишите уравнения реакций серы с галогенами. Укажите условия протекания реакций.
4. Как меняются окислительно-восстановительные свойства в ряду простых соединений O_2 – S – Se – Te – Po?
5. Как меняются температуры кипения и плавления водородных соединений элементов 16-й группы? Чем можно объяснить аномальные температуры плавления и кипения воды?
6. Как меняются кислотные и восстановительные свойства в ряду H_2O – H_2S – H_2Se – H_2Te?
7. Какие соединения называются сульфанами? Напишите уравнения реакций получения а) полисульфидов; б) сульфанов.
8. Напишите уравнения реакции получения тиосульфатов. Какими окислительно-восстановительными свойствами они обладают?
9. Что такое олеум? Какие процессы протекают при его получении? Напишите формулы соединений, которые образуются в олеуме. Назовите эти соединения.
10. Взаимодействуют ли Se, Te и Po: а) с калием; б) с кислородом; в) с иодом; г) с гидроксидом натрия; д) с соляной кислотой; е) с концентрированной азотной кислотой. Напишите уравнения реакций.
11. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксиды: а) серы; б) теллура; в) полония. Напишите уравнения реакций, подтверждающие эти свойства.
12. Напишите уравнение реакции, которая определяет кислотность среды 0,01М раствора гидросульфита натрия. Рассчитайте pH этого раствора.
13. При какой минимальной температуре процесс термического разложения сульфита кальция может протекать самопроизвольно: а) если все участники процесса находятся в стандартном состоянии; б) если парциальное давление сернистого газа равно 0,02 атм.?
14. В пробирку к раствору тиосульфата натрия добавили серную кислоту. Через некоторое время образовался желтовато-белая коллоидная система. К содержимому пробирки добавили концентрированную щелочь и нагревали до получения прозрачного раствора. При добавлении к полученному раствору избытка серной кислоты получается газ. Напишите уравнения всех реакций.
15. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания:
    а) $S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow K_2S \rightarrow K_2S_2$;
    б) $SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_3 \rightarrow H_2S_2O_3 \rightarrow S$;
    в) $Se \rightarrow SeO_2 \rightarrow Se \rightarrow MgSe \rightarrow H_2Se$;
    г) $Se \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow H_2SeO_4 \rightarrow SeO_3$;
    д) $H_2TeO_3 \rightarrow Te \rightarrow TeO_2 \rightarrow K_2TeO_3 \rightarrow H_2TeO_3$;
    е) $Te \rightarrow TeO_2 \rightarrow H_6TeO_6 \rightarrow TeO_3$.

3. Химия элементов 15-й группы

3.1. Общая характеристика

В 15-ю группу периодической системы входят азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi). Атомы этих элементов имеют по пять электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня ns^2np^3. В невозбуждённом состоянии на *p*-орбитали находятся три неспаренных электрона, поэтому атомы всех элементов 15-й группы могут образовать три ковалентные связи (валентность равна трем). При возбуждении атомов (кроме азота) происходит переход одного электрона с *s*-орбитали на *d*-орбиталь. В результате атомы могут образовать в соединениях пять ковалентных пар, т. е. максимальная валентность у элементов 15-й группы равна пяти.

Азот является исключением, поскольку на внешнем уровне его атома ($n = 2$) нет *d*-орбитали, и, следовательно, нет возможности для распаривания ковалентной пары $2s^2$. В результате максимальная валентность атома азота – четыре, т. к. он может образовать три ковалентных связи за счёт неспаренных электронов на *2p*-орбитали, а одну связь по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой пары $2s^2$. Некоторые сведения об элементах 15-й группы приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Некоторые характеристики элементов 15-й группы

Параметр	N	P	As	Sb	Bi
Электронная конфигурация	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Ковалентный радиус, нм	0,074	0,110	0,140	0,160	0,190
Ионный радиус, нм	0,146(–3)	0,038(+5)	0,046(+5)	0,060(+5)	0,103(+3)
Энергия ионизации I_1, эВ	14,55	10,49	9,82	8,64	7,29
Сродство к электрону, эВ	–0,10	0,75	0,81	1,07	0,95
Плотность, г/см^3	0,00125	1,83	5,72	6,68	9,80
Электроотрицательность	3,04	2,19	2,18	2,05	2,02
Степень окисления	–3, –2, –1, 0, +1, +2, +3, +4, +5	–3, 0, +1, +3, +5	–3, 0, +3, +5	–3, 0, +3, +5	0, +3, +5

В соединениях элементы 15-й группы проявляют степени окисления от –3 до +5. Для азота наиболее характерны степени окисления: –3, 0, +1, +2, +3, +4, +5. Фосфор, мышьяк и сурьма обычно проявляют степени окисления –3, 0, +3, +5, а висмут 0, +3. +5.

3.1.1 Физические и химические свойства простых веществ.

В ряду N – P – As – Sb – Bi происходит усиление металлических свойств, поскольку энергия ионизации и электроотрицательность элементов от азота к висмуту уменьшаются. Действительно, азот и фосфор являются неметаллами. Неметаллический, «жёлтый мышьяк», под действием света или при слабом нагревании переходит в металлическую модификацию «серый мышьяк». У сурьмы уже в обычных условиях наиболее устойчива металлическая модификация. Неметаллическая, «жёлтая сурьма», получаемая при быстром охлаждении паров сурьмы, устойчива только при низкой температуре. Висмут имеет только металлическую модификацию. Температуры плавления и кипения приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Свойства простых веществ 15-й группы

Вещество	Агрегатное состояние при стандартных условиях	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$,^0C
N_2	Газ без цвета и запаха	–209,9	–195,8
P	Белый (P_4) – прозрачное, мягкое вещество Красный – красные пластинчатые кристаллы Черный – черные кристаллы	44,1 400,0* –	275 – –
As	Серый – серо-черные кристаллы Желтый – желтые кристаллы	814,0** –	615,0 –
Sb	Серебристое кристаллическое вещество	631,0	1635,0
Bi	Серебристый мягкий металл	271,0	1552,0

* – температура возгонки красного фосфора
** – при давлении 3,6 МПа

Среди простых веществ 15-й группы азот наименее химически активен. Он реагирует с кислородом и фтором в довольно жестких условиях при температуре выше 1000^0C или в электрическим разряде, окисляясь до +2 и +3 соответственно. Остальные простые вещества взаимодействуют с кислородом при нагревании, образуя оксиды составов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ (кроме висмута). Галогены легко окисляют фосфор, мышьяк, сурьму и висмут до степени окисления +3.

С водородом вступает в реакцию только азот, причем реакция обратима и для ее протекания необходима температура 450 – 550^0C, высокое давление и наличие катализатора.

3.1.2. Водородные соединения

В водородных соединениях $ЭH_3$ элементы 15-й группы проявляют степень окисления (–3). В этих соединениях по мере увеличения размера атома в ряду: NH_3 (*аммиак*), PH_3 (*фосфин*), AsH_3 (*арсин*), SbH_3 (*стибин*), BiH_3 (*висмутин*), прочность связи убывает, что приводит к понижению термической устойчивости соединений. Эта закономерность подтверждается ростом энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) водородных соединений, приведенных в табл. 3.3. Разложение соединений $ЭH_3$ протекает по реакции:

$$2ЭH_3 = 2Э + 3H_2$$

Температура разложения $ЭH_3$ падает с уменьшением их устойчивости, причём стибин легко распадается уже при комнатной температуре (табл. 3.3). Сведения о висмутине отсутствуют, так как он очень нестабилен.

Таблица 3.3

Свойства водородных соединений элементов 15-й группы

Соединения $ЭH_3$	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$T_{разл}$, ^0C
NH_3	–77,8	–33,4	–46,1	400
PH_3	–133,5	–87,5	5,4	300
AsH_3	–116,3	–62,4	66,4	230
SbH_3	–94,25	–18,4	145,1	>20

В стандартных условиях $ЭH_3$ представляют собой газообразные вещества с резким запахом. Температуры плавления и кипения водородных соединений растут от фосфина к стибину (табл. 3.2). Аммиак занимает особое положение, подобно воде и фтороводороду, среди водородных соединений элементов 16-й и 17-й групп, соответственно. Он обладает довольно высокой температурой кипения и плавления (рис.1.1, стр. 13), очень легко сжижается, а при испарении поглощает значительное количество теплоты. Такие «аномальные» свойства NH_3 объясняются повышенной энергией межмолекулярного взаимодействия (~ 10 кДж/моль) вследствие образования довольно сильных водородных связей. Однако, в водных растворах водородные соединения $ЭH_3$ не отдают молекулам воды ион H^+ и поэтому не проявляют кислотных свойств.

В молекулах $ЭH_3$ имеется неподелённая пара электронов, которая определяет способность атома элемента 15-й группы к образованию связи по донорно-акцепторному механизму с другими атомами, молекулами или ионами. Примером может служить присоединение протона, с образованием иона аммония NH_4^+.

С позиций теории Бренстеда-Лоури, молекула, присоединяющая протон, является основанием. В ряду соединений NH_3 – PH_3 – AsH_3 – SbH_3 прочность связи Э – Н уменьшается, поэтому ослабляется тенденция к присоединению H^+, т. е. основные свойства должны убывать. Действительно, аммиак взаимодействует не только с сильными, но и со

многими слабыми кислотами, а фосфин – только с самыми сильными кислотами, такими как иодоводородная и хлорная кислота. Арсин AsH_3 в обычных условиях не проявляет основные свойства. Лишь при низких температурах AsH_3 реагирует с HBr и HI, причём реакция обратима, и равновесие смещено в сторону исходных веществ. У стибина SbH_3 основные свойства не обнаружены.

Водородные соединения элементов 15-й группы – сильные восстановители, причём их восстановительная активность растёт от аммиака к стибину.

3.1.3. Кислородные соединения

В кислородных соединениях элементы 15-й группы проявляют степени окисления +3 и +5. Исключение составляет азот, для которого характерны и другие положительные степени окисления: +1 (N_2O), +2 (NO), +4 (NO_2) и фосфор, у которого есть степень окисления +1 (H_3PO_2).

Термодинамическая устойчивость оксидов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$, оцениваемая по энтальпии образования меняется довольно сложным образом (таблица 3.4).

Таблица 3.4

Свойства оксидов $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$ элементов 15-й группы

Оксид $Э_2O_5$	Агрегатное состояние (н.у.)	Δ_fH^0 кДж/моль	Оксид $Э_2O_3$	Агрегатное состояние (н. у.)	Δ_fH^0 кДж/моль
N_2O_5	Белые кристаллы	– 42,7	N_2O_3	Голубая жидкость	83,3
P_2O_5 (P_4O_{10})	Белые кристаллы	–1492	P_2O_3 (P_4O_6)	Белые кристаллы	–820,1
As_2O_5	Белые кристаллы	–924,9	As_2O_3	Белые кристаллы	–565,8
Sb_2O_5	Жёлтые кристаллы	–1007,5	Sb_2O_3	Белые кристаллы	–698,7

Наиболее стабильными являются оксиды фосфора, менее устойчивы оксиды азота. Уже отмечалось, что для висмута степень окисления +5 наименее устойчива, поэтому до настоящего времени отсутствуют надёжные доказательства существования оксида Bi_2O_5.

3.2. Азот

Азот по распространённости на Земле занимает 18-е место. Большая часть его находится в атмосфере в виде простого вещества N_2 (78 об.%). Азот входит в состав многих органических соединений, являющихся важной составной частью всех живых организмов. В литосфере азот находится в основном в виде минералов $NaNO_3$ (чилийская селитра) и KNO_3 (индийская селитра). Эти минералы, вероятно, являются продуктом разложения растительных и животных останков в отсутствие влаги.

3.2.1. Физические и химические свойства азота

Молекула азота неполярна, поэтому N_2 плохо растворяется в полярных растворителях, например, в воде. Из-за слабой поляризуемости молекулы N_2 температура плавления и температура кипения азота очень низкие ($–209{,}9^0$C и $–196{,}8^0$C, соответственно).

Из энергетической диаграммы молекулярных орбиталей молекулы N_2 видно, что кратность связи равна 3 (рис. 3.1). Тройная ковалентная связь в N_2 очень прочная: энергия связи составляет 945,5 кДж/моль. Очень высокая прочность химической связи в молекуле N≡N является причиной химической инертности азота. Реакции с участием азота протекают либо при высоких температурах, либо в присутствии катализатора, т. е. в условиях, когда связь азот–азот может довольно легко разорваться.

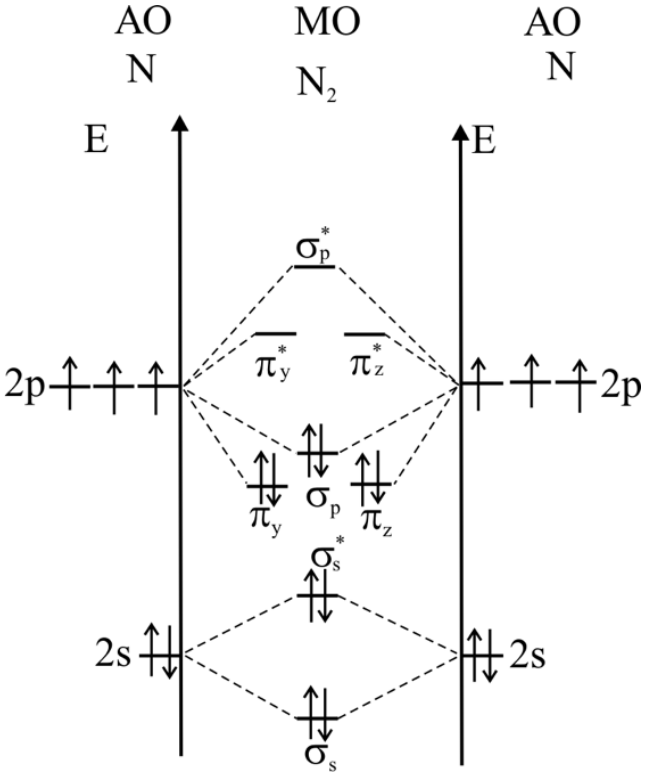


Рис. 3.1 Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы N_2

Азот окисляет водород, щелочные и щелочноземельные металлы, магний при нагревании. Надо отметить, что только с литием азот реагирует при комнатной температуре:

$$3H_2 + N_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

$$6Li + N_2 = 2Li_3N$$

Соединения азота с металлами называются нитридами. Нитриды щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой кристаллические вещества, химически довольно активные. При температуре свыше 300^0C нитриды разлагаются на простые вещества. В воде нитриды необратимо гидролизуются:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

В водных растворах кислот нитриды также разлагаются:

$$Mg_3N_2 + 8HCl = 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$$

Восстановительные свойства азот проявляет в реакциях только с сильными окислителями – кислородом («горение воздуха») и фтором. Реакции протекают в электрическом разряде или при температуре свыше 1000^0C:

$$N_2 + 3F_2 = 2NF_3$$

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

На металлургическом производстве в плавильных печах температура значительно превышает 1000^0C, поэтому в этих условиях происходит “горение воздуха”. Образующийся оксид азота (+2) окисляется далее в оксид азота (+4) бурого цвета:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Поэтому, при отсутствии очистных сооружений, из заводских труб вместе с другими газами в атмосферу могут выбрасываться большие объёмы ядовитого NO_2, который за свою бурую окраску получил название «лисий хвост».

3.2.2. Получение азота

В промышленности азот производят сжижением и последующей фракционной перегонкой воздуха. При этом получаются и другие ценные продукты: O_2 и благородные газы.

В лабораторных условиях азот получают при нагревании до 70^0C нитрита аммония:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

В больших количествах N_2 можно получить, пропуская воздух над раскалённой медью или углём, которые поглощают весь кислород, образуя соответствующие оксиды:

$$Cu + ½O_2 = CuO$$

$$C + O_2 = CO_2$$

3.2.3. Водородные соединения азота

Молекула аммиака, NH_3, имеет форму тригональной пирамиды (рис.3.2), и более высокую полярность по сравнению с другими водородными соединениями элементов 15-ой группы, что приводит к появлению особых свойств из-за образования довольно прочных водородных связей (рис. 1.1, стр.13).

Эти особые свойства заключаются в следующем:

– во-первых, аммиак обладает «аномально» высокой температурой плавления и кипения. Он легко сжижается даже при комнатной температуре под воздействием довольно небольшого давления, а при испарении поглощает большое количество теплоты. На этом основано его применение в качестве хладагента в холодильных машинах;

– во-вторых, в жидком состоянии аммиак, подобно воде, в незначительной степени подвергается автопротолизу:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

– в-третьих, аммиак гораздо лучше, чем другие $ЭH_3$, растворим в воде, особенно в холодной. При 0^0C 1 мл воды поглощает 1176 мл NH_3, а при 20^0C – 702 мл NH_3. Из кипящих водных растворов аммиак полностью улетучивается.

Молекулы воды и аммиака связаны водородной связью, а поскольку NH_3 является акцептором протонов, то может происходить переход H^+ от H_2O к аммиаку:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

В результате в растворе увеличивается концентрация ионов OH^-, т. е. среда становится щелочной. Этот процесс обратим и равновесие, судя по константе диссоциации ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), смещено влево.

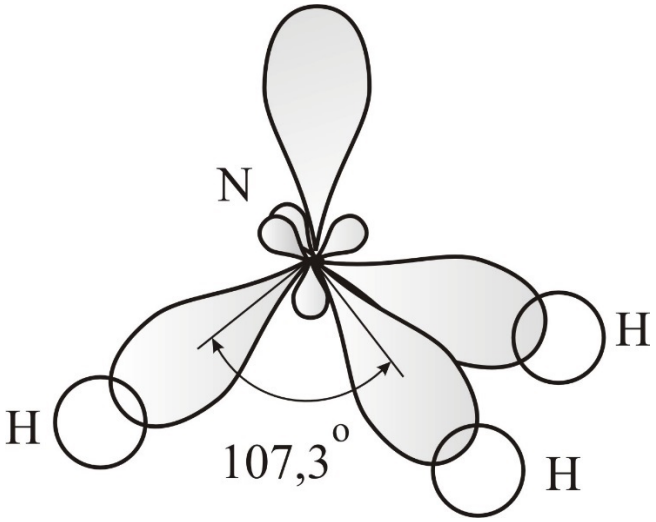


Рис.3.2. Схема образования химических связей в молекуле аммиака

В водных растворах аммиак образует с водой за счёт водородной связи гидраты. Так, были выделены из водного раствора при низких температурах два кристаллогидрата $NH_3 \cdot H_2O$ и $2NH_3 \cdot H_2O$ с температурами плавления -79^0C и $-78{,}8^0$C. При написании уравнений можно иногда использовать условную формулу NH_4OH (гидроксид аммония) вместо $NH_3 \cdot H_2O$ (гидрат аммиака). Однако, надо пояснить, что ионного соединения NH_4OH (подобно NaOH, KOH и т. д.) не существует.

Аммиак реагирует не только с сильными, но и с довольно слабыми кислотами, связывая их протоны и образуя ионы аммония:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

$$2NH_3 + H_2O + CO_2 = (NH_4)_2CO_3$$

$$NH_3 + HF = NH_4F$$

Соли аммония по растворимости, кристаллической структуре и другим свойствам обладают сходством с солями щелочных металлов.

Отличительной особенностью солей аммония является низкая термическая устойчивость, а также склонность к гидролизу.

Термическое разложение солей аммония (термолиз) может протекать как внутримолекулярное окисление-восстановление, причём атом азота в NH_4^+ является

восстановителем, а в анионе должен присутствовать атом-окислитель, например Cr(+6), S(+6), N(+3), N(+5):

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$3(NH_4)_2SO_4 = 4NH_3 + N_2 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Термолиз солей аммония может идти и по иному пути, если кислота, образующая эту соль, не является окислителем:

$$NH_4Г = NH_3 + HГ$$

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

$$(NH_4)_2HPO_4 = 2NH_3 + HPO_3 + H_2O$$

В водных растворах NH_3 кислотные свойства не проявляет. А в жидком состоянии NH_3 ведет себя как очень слабая кислота, взаимодействуя со щелочными металлами с выделением водорода и образованием амида:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

Нитриды также можно считать продуктами замещения атомов водорода в аммиаке на атомы металла. Так, при 900^0C идет следующая реакция:

$$3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$$

В окислительно-восстановительных реакциях аммиак может быть только восстановителем, поскольку азот в молекуле NH_3 имеет низшую степень окисления (–3). Аммиак окисляется почти всегда до простого вещества, так как молекула N_2 прочнее, чем молекулы любых других соединений азота.

Аммиак горит в кислороде и хлоре. Он восстанавливает металлы из их оксидов:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

$$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$$

$$2NH_3 + 3CuO = N_2 + 3H_2O + 3Cu$$

При взаимодействии NH_3 с кислородом в присутствии платинового катализатора происходит более глубокое окисление азота до степени окисления (+2):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

Восстановительные свойства аммиака в щелочной среде сильнее, чем в кислой среде, о чем можно судить по значениям стандартных электродных потенциалов:

$$N_2 + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+ \qquad E^0 = 0{,}27В$$

$$N_2 + 6H_2O + 6e^- = 2NH_3 + 6OH^- \qquad E^0 = -0{,}77В$$

Важными производными аммиака являются аминокислоты, которые представляют собой «строительные блоки» для образования белков. Аминокислоту можно рассматривать как молекулу NH_3, где один атом водорода замещён на фрагмент кислоты.

В процессе жизнедеятельности белок распадается, и в организме образуется аммиак. Аммиак является отравляющим веществом, поскольку, легко проникая в клетку, может оказывать токсическое действие на мозг. Однако в крови при pH = 7,4 аммиак почти полностью переходит в неядовитый ион аммония. Доля NH_3 в этих условиях мала и составляет приблизительно ~ 1%, а ионы аммония находятся в большом избытке.

В лаборатории аммиак получают при нагревании смеси, состоящей из твёрдых NH_4Cl и $Ca(OH)_2$:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$$

В промышленности аммиак синтезируют из простых веществ:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92{,}38 \text{ кДж}.$$

Этот процесс обратим и, согласно принципу Ле Шателье, выход аммиака можно увеличить при повышении давления и понижении температуры. Однако при невысоких температурах скорость реакции настолько мала, что этот способ получения аммиака в практическом отношении невыгоден. Ускорить процесс без одновременного смещения равновесия можно используя катализатор. Оптимальными условиями проведения процесса являются температура 400–500^{0}C, давление 150–300 атм., катализатор – железо с добавками оксидов металлов.

Гидразин, N_2H_4, представляет собой в обычных условиях летучую бесцветную жидкость.

Подобно аммиаку гидразин в растворе проявляет слабые основные свойства:

$$N_2H_4 + H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^- \qquad K = 8{,}7 \cdot 10^{-7}$$

3.2.4. Кислородные соединения азота

Азот образует с кислородом кислотные оксиды N_2O_3 и N_2O_5 (табл. 3.4, стр.58) и несолеобразующие оксиды N_2O, NO, NO_2 (табл. 3.5). За исключением N_2O все оксиды азота ядовиты.

Таблица 3.5

Свойства несолеобразующих оксидов азота

Степень окисления азота	Оксид	Агрегатное состояние при н. у.	$\Delta_f H^0$ кДж/моль	Растворимость в воде
+ 1	N_2O	Бесцветный газ	82,0	1,3 об. в 1 об. H_2O $t = 0^0C$
+ 2	NO	Бесцветный газ	90,23	0,07 об. в 1 об. H_2O
+ 4	NO_2	Бурый газ, $T_{кип} = 21{,}2^0C$	33,4	Взаимодействует с H_2O

Оксид азота (+1), или *закись азота,* N_2O, при обычных условиях – бесцветный газ со слабым приятным запахом. В воде растворим, но с ней не взаимодействует. В 1 л воды при 25^0С растворяется 0,6 л N_2O, а при 0^0С – 1,3 л N_2O.

Оксид азота (+1) называют «веселящим газом». Он вызывает рефлекторные сокращения мышц лица, что приводит к появлению «маски смеха». Этот оксид в смеси с кислородом применяется для анестезии во время хирургических операций.

Молекула оксида азота (+1) имеет линейное строение, которое можно описать формулой:

$$N \equiv N \rightarrow O$$

При повышенной температуре N_2O проявляет окислительные свойства. Например, он поддерживает горение лучины:

$$2N_2O + C = CO_2 + 2N_2$$

В атмосфере N_2O горят фосфор, магний и другие простые и сложные вещества:

$$5N_2O + 2P = P_2O_5 + 5N_2$$

$$N_2O + Mg = MgO + N_2$$

Оксид азота (+1) получают термолизом нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Оксид азота (+2), или *окись азота,* NO, представляет собой бесцветный ядовитый газ.

Из энергетической диаграммы (рис. 3.3а) следует, что молекула устойчива, так как кратность связи равна 2,5. Один из электронов находится на разрыхляющей π - орбитали, поэтому NO представляет собой молекулу-радикал. Молекула NO может довольно легко терять этот электрон, образуя ион *нитрозил* (или *нитрозоний*):

$$NO - e^- = NO^+$$

Кратность связи в NO^+ равна 3. Этот ион изоэлектронен молекуле N_2 и является довольно прочным (рис.3.3б). Производные NO^+ получают взаимодействием N_2O_3 с концентрированными кислотами (серной, хлорной, селеновой и др.):

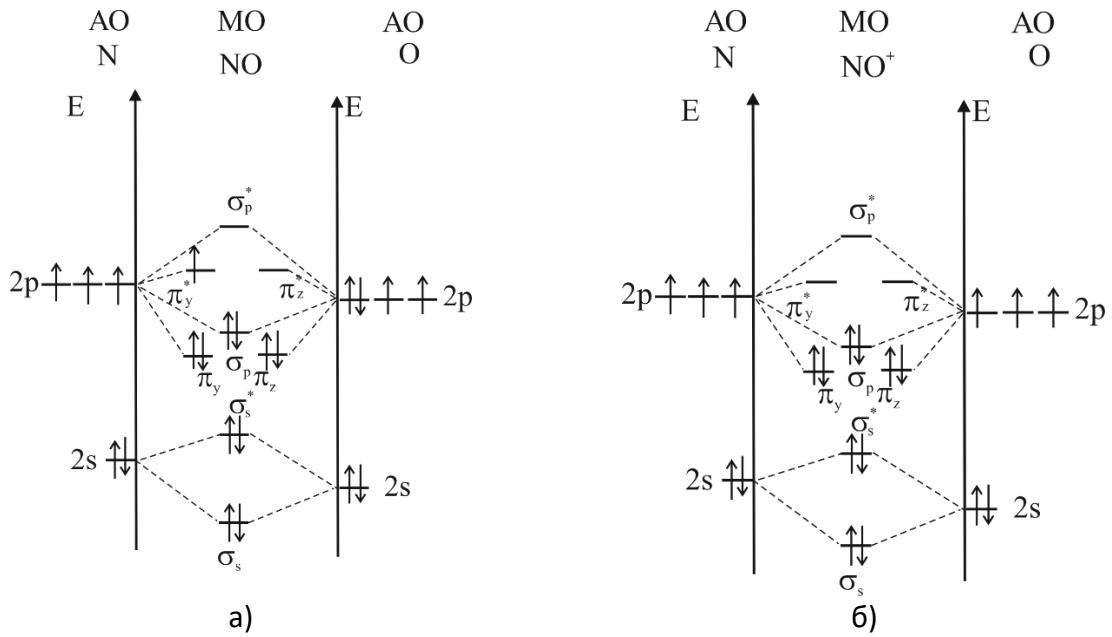
$$N_2O_3 + H_2SO_4 = (NO)_2SO_4 + H_2O$$

Соединения нитрозила можно отнести к классу солей. Водой они легко разрушаются, вследствие гидролиза NO^+:

$$NO^+ + H_2O \rightleftarrows H^+ + HNO_2$$

Молекула NO легко реагирует с частицами, также содержащими неспаренный электрон, например, с оксидом азота (+4):

$$ON + NO_2 = ON - NO_2 \text{ (оксид азота (+3)} - N_2O_3)$$



а) б)

Рис. 3.3. Энергетические диаграммы молекулярных орбиталей:
а) молекулы NO; б) нитрозил-иона NO^+

Оксид азота (+2) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Он окисляется кислородом, галогенами (кроме I_2), дихроматом калия, перманганатом калия, концентрированной азотной кислотой:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2NO + Г_2 = 2NOГ \qquad (Г = F, Cl, Br)$$

$$NO + 2HNO_{3(конц.)} = 3NO_2 + H_2O$$

$$2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Оксид NO может окислять простые и сложные вещества. Например, в атмосфере NO горит красный фосфор, окисляется водород:

$$4P + 10NO = 2P_2O_5 + 5N_2$$

$$2H_2 + 2NO = N_2 + 2H_2O$$

В отличии от других оксидов NO можно получить и прямым синтезом из простых веществ.

Оксид азота (+2) получается и при действии разбавленной HNO_3 на медь:

$$3Cu + 8HNO_{3(разб.)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Оксид азота (+3), триоксид азота, или *азотистый ангидрид*, N_2O_3, существует при температуре ниже -10^0C в виде жидкости голубого цвета. Структурная формула его приведена на рис. 3.4.

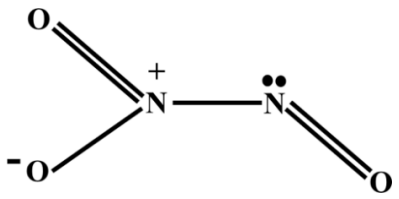


Рис.3.4. Структурная формула N_2O_3

Получают N_2O_3 охлаждением смеси NO и NO_2:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + 40{,}2\ кДж$$

Этот процесс обратимый. В соответствии с принципом Ле Шателье понижение температуры должно приводить к увеличению выхода N_2O_3. Действительно, при температуре ниже -10^0C содержание N_2O_3 в смеси преобладает, а при 25^0C и обычном давлении оно составляет лишь 10,5%.

С холодной водой N_2O_3 реагирует с образованием азотистой кислоты HNO_2:

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

В лаборатории азотистую кислоту можно получить при действии на охлаждённый раствор нитрита концентрированной серной кислотой:

$$NaNO_2 + H_2SO_{4(конц.)} = HNO_2 + NaHSO_4$$

Азотистая кислота довольно слабая ($K = 6{,}9\cdot10^{-4}$). Она устойчива только в водных растворах. При повышении температуры HNO_2 диспропорционирует:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Оксид азота (+3) и азотистая кислота взаимодействуют с растворами щелочей с образованием солей азотистой кислоты – нитритов:

$$N_2O_3 + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

$$HNO_2 + NaOH = NaNO_2 + H_2O$$

Нитриты термически более устойчивы, чем сама азотистая кислота. Большинство этих солей хорошо растворимы в воде.

Азотистая кислота и её соли обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, с преобладанием первых. Проявляя окислительные свойства, они чаще всего восстанавливаются до оксида азота (+2), например:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2NO + 2H_2O$$

Проявляя восстановительные свойства эти соединения, обычно окисляются до нитрат-иона:

$$HNO_2 + Br_2 + H_2O = HNO_3 + 2HBr$$

Оксид азота (+4), диоксид азот, NO_2, представляет собой газ бурого цвета при температуре выше $21{,}2^0$C. Он относится к несолеобразующим (безразличным) оксидам.

Диоксид азота легко получается при окислении NO кислородом воздуха:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

В лаборатории NO_2 получают термолизом нитрата свинца, или взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$Cu + 4HNO_{3\,(конц.)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Наличие неспаренного электрона на молекулярной орбитали NO_2 приводит к процессу димеризации вследствие образования ковалентной пары:

$$NO_2 + NO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 55\ кДж$$

Структурные формулы мономера NO_2 и димера N_2O_4 показаны на рис. 3.5 (а, б).

а) б)

Рис. 3.5 Структурные формулы мономера NO_2(а) и димера N_2O_4 (б)

Согласно принципу Ле Шателье, при охлаждении равновесие реакции димеризации оксида азота (+4) смещается вправо. При $t = -11{,}2^0C$ существует только димер в виде бесцветных кристаллов. При 0^0C получается смесь димера и мономера в виде жёлтой жидкости, а при $21{,}2^0C$ – образуется красно-бурая жидкость, что говорит о нарастании содержания бурого мономера NO_2, то есть, о смещении равновесия влево. При 140^0C оксид азота (+4) полностью состоит из молекул мономера. Молекула NO_2 может терять свой неспаренный электрон, а может и приобретать ещё один электрон:

$$NO_2 - e^- = NO_2^+ \text{ (нитроний)}$$

$$NO_2 + e^- = NO_2^- \text{ (нитрит)}$$

Именно эти процессы происходят при реакции NO_2 с водой, и в результате образуются азотная и азотистая кислоты:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

Аналогичный процесс протекает в растворах щелочей, но при этом образуются соли азотистой и азотной кислот:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

При взаимодействии NO_2 с горячей водой возрастает скорость разложения образующейся азотистой кислоты на NO и HNO_3. В результате процесс диспропорционирования NO_2 происходит следующим образом:

$$3NO_2 + H_2O = NO + 2HNO_3$$

Как и другие безразличные оксиды азота, NO_2 обладает окислительными свойствами, например, он поддерживает горение фосфора и лучины:

$$8P + 10NO_2 = 4P_2O_5 + 5N_2$$

$$2C + 2NO_2 = 2CO_2 + N_2$$

Диоксид азота может быть и восстановителем. Если реакция с водой происходит в присутствии кислорода воздуха, то NO_2 окисляется до азотной кислоты:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Оксид азота (+5), пентоксид азота, азотный ангидрид, N_2O_5 – белое кристаллическое вещество. Получают N_2O_5 обезвоживанием азотной кислоты HNO_3 с помощью водоотнимающего средства P_2O_5:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

Оксид азота (+5) можно также получить, окисляя NO_2 озоном:

$$2NO_2 + O_3 = N_2O_5 + O_2$$

Оксид азота (+5) неустойчив, он медленно разлагается уже при комнатной температуре, а при нагревании процесс заметно ускоряется:

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$$

Пентоксид азота обладает сильными окислительными свойствами. Он реагирует даже с I_2, который обладает слабой восстановительной активностью:

$$N_2O_5 + I_2 = I_2O_5 + N_2$$

Азотный ангидрид бурно взаимодействует с водой, образуя азотную кислоту:

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

Азотная кислота, HNO_3, представляет собой бесцветную летучую жидкость с температурой кипения 84^0C.

Концентрированная азотная кислота при длительном хранении постепенно окрашивается в жёлтый, а затем и в бурый цвет за счет образованияNO_2:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + O_2 + 2H_2O$$

В воде HNO_3 растворяется неограниченно и диссоциирует необратимо:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Азотная кислота взаимодействует с сильными и слабыми основаниями, с основными оксидами, образуя соли – *нитраты*.

При нагревании нитраты довольно легко разлагаются с выделением кислорода, причём характер разложения зависит от природы катиона.

Нитраты щелочных металлов распадаются с образованием нитрита и кислорода:

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$$

Нитраты менее активных металлов разлагаются с образованием оксидов соответствующих металлов, поскольку их оксиды более устойчивы, чем нитриты, например:

$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Оксиды неактивных металлов, таких как Ag и Hg, неустойчивы, поэтому их нитраты распадаются с образованием свободных металлов:

$$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Азотная кислота, особенно концентрированная, проявляет сильные окислительные свойства. В окислительно-восстановительных реакциях с участием азотной кислоты получается смесь продуктов восстановления: NO_2, NO, N_2O, N_2 и NH_4^+. Доля продуктов восстановления зависит от концентрации HNO_3, природы восстановителя, температуры. Так, при окислении железа азотной кислотой, если концентрация кислоты превышает 70%, то продуктом восстановления является преимущественно NO_2 (реакция идет только при нагревании):

$$Fe + 6HNO_{3(конц.)} \xrightarrow{t} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

В интервале концентраций от 20% до 60% преобладает NO:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Если железо взаимодействует с разбавленным раствором HNO_3 (менее 20%), то увеличивается доля NH_3, который в кислом растворе присоединяет H^+, превращаясь в ион аммония NH_4^+:

$$8Fe + 30HNO_{3(разб.)} = 8Fe(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

Чем меньше стандартный электродный потенциал металла, т. е. чем сильнее его восстановительные свойства, тем больше доля соединений азота в низших степенях окисления в смеси продуктов восстановления. В уравнениях обычно записывают продукт, который получается преимущественно.

Металлы платиновой группы (за исключением Pd и Os) не взаимодействуют с азотной кислотой.

Платина и золото окисляются смесью концентрированной HNO_3 (1 объём) и концентрированной HCl (3 объёма), так называемой «царской водкой»:

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$Pt + 4HNO_3 + 6HCl = H_2[PtCl_6] + 4NO_2 + 4H_2O$$

Концентрированная азотная кислота окисляет многие неметаллы, переводя их в соответствующие кислоты:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 5NO + 3H_3PO_4$$

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

$$3I_2 + 10HNO_3 = 10NO + 6HIO_3 + 2H_2O.$$

Азотную кислоту можно получить взаимодействием природного соединения «чилийской селитры» ($NaNO_3$), с концентрированной серной кислотой:

$$NaNO_{3(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} = HNO_3\uparrow + NaHSO_4$$

Летучая HNO_3 отгоняется в вакууме. Это устаревший способ, однако с его помощью можно получить чистую 100% кислоту.

Современное промышленное производство азотной кислоты осуществляется в несколько стадий:

– окисление NH_3 на платиновом катализаторе:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$

– окисление NO в NO_2:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

– реакция NO_2 с горячей водой:

$$3NO_2 + H_2O = NO + 2HNO_3$$

При производстве азотной кислоты образуются нитрозные газы, которые представляют собой смесь NO, N_2O, N_2O_4, пагубно действующие на живую природу. При контакте этих газов с влажной поверхностью, например, лёгкими животных и человека, образуются азотистая и азотная кислоты, поражающие их. Нитриты и нитраты также токсичны. Под их воздействием гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать O_2, и в результате возникает кислородная недостаточность:

Гем. Fe^{2+} (связывает O_2) + NO_2^- = Гем. Fe^{3+} (не связывает O_2) + NO

Установлено, что нитраты действуют аналогично нитритам. Однако некоторые соединения нитритов и нитратов, например, $NaNO_2$ и нитроглицерин в незначительных количествах улучшают коронарное кровообращение и применяются для снятия приступов стенокардии, профилактики ишемической болезни сердца.

3.3. Фосфор

Фосфор – более распространённый элемент, чем азот, он занимает 13-е место по распространённости. Фосфор играет важную биологическую роль. Он входит в состав белков, а также костей и зубов. Основой костей является гидроксоапатит, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, а зубов – более твёрдый фторапатит, $Ca_5F(PO_4)_3$. В литосфере фосфор находится в виде минералов фосфорита, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ и апатита, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH, F)$, залежи которых в России находятся на Кольском полуострове. Эти минералы используются для производства соединений фосфора и фосфорных удобрений.

3.3.1. Физические и химические свойства фосфора

Фосфор имеет много аллотропных модификаций. Наиболее изучены белый, красный и чёрный фосфор.

Белый фосфор состоит из молекул P_4, имеющих тетраэдрическую форму (рис. 3.6). Энергия связи P–P невелика и составляет 200 кДж/моль, что гораздо ниже энергии связи в молекуле N_2 (940 кДж/моль), поэтому химическая активность фосфора выше, чем у азота.

Связь между атомами фосфора легко рвётся. Этим можно объяснить высокую химическую активность белого фосфора, а невысокая энергия связи объясняет склонность белого фосфора к переходу в более устойчивую модификацию – красный фосфор – даже при хранении в обычных условиях. Процесс ускоряется при нагревании или на свету:

$$P_{(белый)} = P_{(красный)} \qquad \Delta_r H^0_{298} = -18{,}41 \text{ кДж}$$

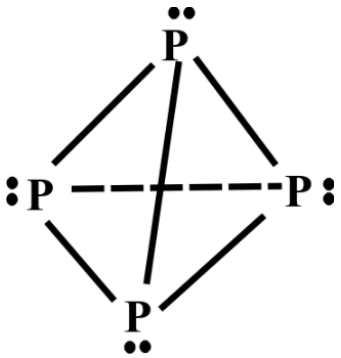


Рис. 3.6. Структурная формула молекулы белого фосфора P_4

Чёрный и красный фосфор имеют атомную структуру, причем чёрный фосфор также является полимерной модификацией и более устойчив, чем белый и красный. Его получают из белого фосфора при 200^0C и 2000 атм.:

$$P_{(белый)} = P_{(чёрный)} \qquad \Delta_r H^0_{298} = -42 \text{ кДж}$$

Белый фосфор представляет собой мягкое воскообразное вещество, которое плавится при $44{,}1^0$C, и кипит при 275^0C. Он растворим в сероуглероде CS_2, бензоле C_6H_6, эфирах, жирах, но малорастворим в воде, поэтому, чтобы избежать окисления кислородом воздуха, его можно хранить под слоем воды.

Для разрыва связей в атомной структуре требуются большие энергетические затраты, поэтому красный и чёрный фосфор не растворяются ни в одном из растворителей, не токсичны, имеют более высокие температуры плавления, чем белый фосфор. Красный и, особенно, чёрный фосфор химически менее активны, чем белый. Так, белый фосфор самовоспламеняется на воздухе при 50^0C, красный – выше 240^0C, чёрный – выше 400^0C:

$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6$$

В избытке кислорода происходит дальнейшее окисление:

$$P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$$

Фосфор энергично взаимодействует с галогенами, серой, окисляясь до P(+3), а при избытке серы и галогена (кроме иода), до P(+5):

$$2P + 3Г_2 = 2РГ_3$$

$$РГ_3 + Г_2 = РГ_5 \ (Г = F, Cl, Br)$$

$$2P + 3S = P_2S_3$$

$$P_2S_3 + 2S = P_2S_5$$

Азотная кислота окисляет фосфор до ортофосфорной кислоты:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

Фосфор проявляет довольно слабые окислительные свойства, он взаимодействует при нагревании с активными металлами, образуя *фосфиды*:

$$3Li + P = Li_3P$$

$$3Mg + 2P = Mg_3P_2$$

Фосфиды разлагаются водой:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

Эту реакцию можно использовать для получения фосфина, так как прямым синтезом из фосфора и водорода получить его нельзя.

В тёплом растворе щёлочи белый фосфор диспропорционирует на фосфин и анион фосфорноватистой кислоты – *гипофосфит*, $PO_2H_2^-$:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = PH_3 + 3KPO_2H_2$$

3.3.2. Получение фосфора

В промышленности фосфор получают восстановлением фосфата кальция, являющегося главной составляющей минералов фосфорита и апатита. Восстановителем служит уголь. Процесс проводят в электропечи при температуре 1400^0C – 1500^0C:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4 \text{ (белый)}$$

Пары фосфора конденсируются, образуя при этом белый фосфор, который длительным нагреванием при 250^0C переводится в красный фосфор.

3.3.3. Водородные соединения фосфора

В водородных соединениях фосфор проявляет отрицательные степени окисления (–3) и, реже, (–2), образуя соединения *фосфин,* PH_3, и *дифосфин,* P_2H_4. Фосфин представляет собой бесцветный ядовитый газ, с запахом «гниющей рыбы». Получить его можно, как гидролизом фосфидов, так и при диспроспроционировании фосфора в сильнощелочной среде при нагревании.

Молекула фосфина имеет форму тригональной пирамиды. Её полярность существенно меньше, чем у молекулы аммиака, поэтому водородная связь между молекулами PH_3 не существует вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия. По этой же причине фосфин имеет более низкие, чем аммиак, температуры плавления и

кипения (рис. 1.1, стр.13), а также меньшую растворимость в воде (0,3 объёма PH_3 на 1 объём H_2O).

Фосфин является очень слабым основанием и поэтому взаимодействует только с очень сильными кислотами, такими как $HClO_4$ и HI, образуя соли *фосфония*:

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

$$PH_3 + HClO_4 = PH_4ClO_4$$

Соли фосфония термически не устойчивы, а в водных растворах необратимо гидролизуются:

$$PH_4^+ + H_2O = PH_3 + H_3O^+$$

Фосфин проявляет очень слабые кислотные свойства, подобно аммиаку. Металлы могут замещать атомы водорода в фосфине. Известны соединения $NaPH_2$ и Na_2PH, представляющие собой соединения с ионным типом связи, т. е. соли. Фосфиды щелочных металлов M_3P, можно также рассматривать как продукты полного замещения водорода на атомы металла.

Фосфин проявляет бóльшую восстановительную активность, чем аммиак. В отличие от NH_3 он воспламеняется на воздухе без поджигания уже при 150^0C:

$$PH_3 + 2O_2 = HPO_3 + H_2O$$

3.3.4. Кислородные соединения фосфора

В природе фосфор встречается в виде соединений, содержащих *фосфат-ион* PO_4^{3-}. Это объясняется тем, что для фосфора характерно образование с кислородом более прочных связей, чем с другими элементами (углеродом, водородом).

Фосфор образует оксиды P_4O_6 и P_4O_{10}, обладающие кислотными свойствами (их простейшие стехеометрические формулы P_2O_3 и P_2O_5, соответственно).

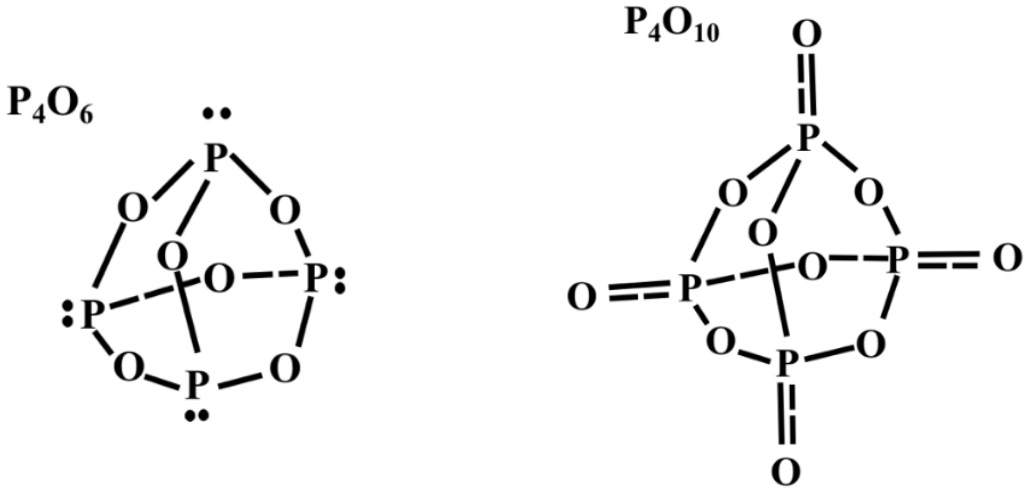


Рис. 3.7. Структурные формулы молекул оксидов фосфора P_4O_6 и P_4O_{10}

Оксид фосфора (+3), фосфористый ангидрид, P_2O_3 (P_4O_6), представляет собой белое кристаллическое вещество, очень ядовитое. При взаимодействии с холодной водой он образует *фосфористую* кислоту:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3\ (2H_2PO_3H)$$

Свой кислотный характер P_2O_3 проявляет и при взаимодействии со щелочами, образуя соли фосфористой кислоты – фосфиты:

$$P_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2PO_3H + H_2O$$

Молекула фосфористой кислоты H_3PO_3 имеет тетраэдрическое строение, только два атома водорода из трёх в этой молекуле связаны с кислородом, поэтому в водном растворе эта кислота диссоциирует по двум ступеням:

$$H_3PO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_3^- \text{ или } H_2PO_3H \rightleftarrows H^+ + HPO_3H^-$$

$$H_2PO_3^- \rightleftarrows H^+ + HPO_3^{2-} \text{ или } HPO_3H^- \rightleftarrows H^+ + PO_3H^{2-}$$

Константы диссоциации приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Константы диссоциации кислот фосфора

Название кислоты	Формула	K_1	K_2	K_3
фосфорноватистая	H_3PO_2 (HPO_2H_2)	$5{,}9\cdot10^{-2}$	–	–
фосфористая	H_3PO_3 (H_2PO_3H)	$5{,}0\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-7}$	–
ортофосфорная	H_3PO_4	$6{,}9\cdot10^{-3}$	$6{,}23\cdot10^{-8}$	$4{,}79\cdot10^{-13}$

При взаимодействии с основаниями H_3PO_3 даёт средние соли (*фосфиты*) и кислые соли (*гидрофосфиты*):

$$2NaOH + H_2PO_3H = Na_2PO_3H + 2H_2O$$

$$NaOH + H_2PO_3H = NaHPO_3H + H_2O$$

Фосфиты щелочных металлов и кальция хорошо растворимы в воде. Фосфиты других металлов труднорастворимы.

Фосфористая кислота и её соли обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами, с преобладанием последних. Она окисляется кислородом воздуха, галогенами, катионами благородных металлов до фосфорной кислоты:

$$H_2PO_3H + Cl_2 + H_2O = 2HCl + H_3PO_4$$

$$2H_2PO_3H + O_2 = 2H_3PO_4$$

$$PdCl_2 + H_2PO_3H + H_2O = H_3PO_4 + Pd + 2HCl$$

При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:

$$4H_2PO_3H = 3H_3PO_4 + PH_3$$

Окислительная активность H_3PO_3 невелика, поэтому она реагирует только с очень сильными восстановителями. Водород в момент выделения (атомарный водород) восстанавливает фосфористую кислоту до фосфина:

$$H_3PO_3 + 6H = 3H_2O + PH_3$$

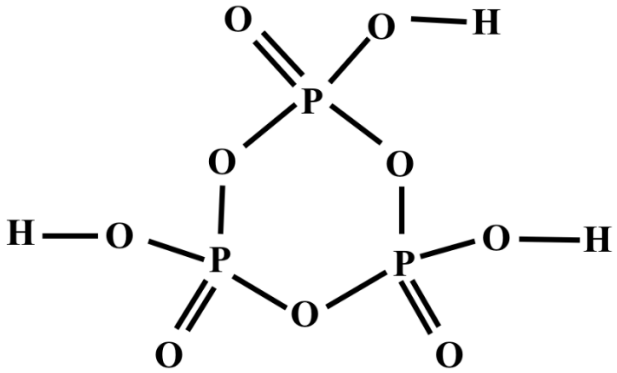
Оксид фосфора (+5), фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора, P_2O_5 (P_4O_{10}), представляет собой белое кристаллическое вещество. Он очень гигроскопичен, поэтому используется как обезвоживающее средство для осушения газов, органических растворителей. Этот оксид отнимает воду у различных веществ, в том числе у кислот. Таким способом получают оксиды, которые невозможно синтезировать прямым взаимодействием простого вещества с кислородом, например:

$$P_2O_5 + 2HClO_4 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

Оксид фосфора (+5) проявляет кислотные свойства. Энергично взаимодействуя с водой, он даёт фосфорные кислоты, состав которых зависит от условий протекания реакции. Например, при взаимодействии P_2O_5 с парами воды образуется триметафосфорная кислота $(HPO_3)_3$:

$$3P_4O_{10} + 6H_2O = 4(HPO_3)_3$$

Молекула $(HPO_3)_3$ имеет циклическое строение:



При дальнейшей гидратации цикл размыкается и происходит постепенное отщепление молекул *ортофосфорной кислоты*, H_3PO_4. Ортофосфорную кислоту можно считать простейшим представителем фосфорных кислот.

Ортофосфорная кислота – твёрдое вещество, хорошо растворимое в воде. В водных растворах она ступенчато диссоциирует:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Константы диссоциации фосфорных кислот приведены в табл. 3.6 (стр. 74). Сравнение констант диссоциации показывает, что ортофосфорная кислота несколько слабее, чем фосфористая и фосфорноватистая кислоты.

Являясь трёхосновной кислотой, H_3PO_4 способна образовывать средние и кислые соли: *фосфаты, гидрофосфаты, дигидрофосфаты,* например, K_3PO_4 – фосфат калия, K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия.

Все дигидрофосфаты хорошо растворяются в воде, а из гидрофосфатов и фосфатов растворимы очень немногие соли, как правило, это соли щелочных металлов. В водных растворах соли ортофосфорной кислоты гидролизуются. Растворимые фосфаты и гидрофосфаты вследствие гидролиза создают в растворах щелочную среду, а дигидрофосфат – кислую.

Если измерить pH растворов K_3PO_4, K_2HPO_4 и KH_2PO_4 одинаковой концентрации, то можно увидеть, что кислотность среды меняется от сильнощелочной до кислой. Проведем расчет pH для растворов этих солей с концентрацией 0,1М. В растворе фосфата калия pH определяется процессом гидролиза фосфат-иона:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$$

$$К_г = \frac{[OH^-] \cdot [HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]} = \frac{К_w}{К_3} = \frac{10^{-14}}{4{,}79 \cdot 10^{-13}} = 2{,}09 \cdot 10^{-2}$$

$$К_г = \frac{[OH^-] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[OH^-]^2}{C - [OH^-]}$$

Решая квадратное уравнение, получим:

$[OH^-] = 0{,}36$М, pOH = 1,44, pH = 12,56

В растворе гидрофосфата калия идут процессы гидролиза и диссоциации гидрофосфат-иона:

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$$

$$К_г = \frac{К_w}{К_2} = \frac{10^{-14}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+$$

$$К_3 = 4{,}79 \cdot 10^{-13}$$

Т.к. $К_г > К_3$ реакция среды определяется процессом гидролиза:

$[OH^-] = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$М, pOH = 3,89, pH = 10,11

В растворе дигидрофосфата калия также идут процессы гидролиза и диссоциации:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$$

$$К_г = \frac{К_w}{К_1} = \frac{10^{-14}}{6{,}9 \cdot 10^{-3}} = 1{,}45 \cdot 10^{-12}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$$

$$K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$$

Т.к. $K_2 > K_г$ реакция среды определяется процессом диссоциации: $[H^+] = 7{,}89 \cdot 10^{-4}$М, pH = 3,10

Кислые фосфаты NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 образуют в крови буферную систему, которая вместе с другими буферными системами (карбонатной и белковой) поддерживают постоянство значения pH = 7,4 в плазме крови и 7,25 в клетках крови, эритроцитах.

В основе действия фосфатной буферной системы лежит кислотно-основное равновесие:

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

или в упрощённом виде:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$$

Можно рассчитать, при каком соотношении концентраций $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} pH плазмы крови остаётся в норме, т.е. pH = 7,4:

$$pH = pK(H_2PO_4^-) + \lg [C(HPO_4^{2-})/C(H_2PO_4^-)] = 7{,}4$$

$$pK(H_2PO_4^-) = 7{,}2$$

Отсюда, $\lg[C(HPO_4^{2-})/C(H_2PO_4^-)] = 7{,}4 - 7{,}2 = 0{,}2$

$$C(HPO_4^{2-})/C(H_2PO_4^-) = 10^{0{,}2} = 1{,}6.$$

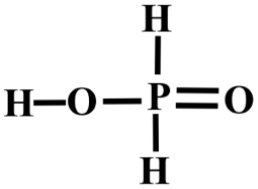
Поскольку концентрация HPO_4^{2-} превышает концентрацию $H_2PO_4^-$ (в 1,6 раза) фосфатная буферная система имеет более высокую ёмкость по кислоте. Поступающие в кровь кислоты нейтрализуются за счёт процесса:

$$HPO_4^{2-} + HA \rightleftarrows H_2PO_4^- + A^-$$

При увеличении в крови концентрации оснований (например, OH^-), постоянное значение pH поддерживается за счёт процесса:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O$$

Фосфорноватистая, H_3PO_2, белое кристаллическое вещество.



Фосфорноватистая кислота одноосновна ($K_д = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$). Соли этой кислоты, *гипофосфиты*, образуются, как отмечалось выше, при взаимодействии белого фосфора со щелочью, и обладают сильными восстановительными свойствами. Они восстанавливают в растворах катионы металлов до простых веществ:

$$NaH_2PO_2 + 2Ni(NO_3)_2 + 2H_2O = 2Ni + H_3PO_4 + NaNO_3 + 3HNO_3$$

3.4. Мышьяк, сурьма, висмут

Элементы подгруппы мышьяка (As, Sb и Bi) присутствуют в земной коре в виде сульфидов, например, As_2S_3 (аурипигмент), FeAsS (арсенопирит), Sb_2S_3 (антимонит или сурьмяный блеск), Bi_2S_3 (висмутин или висмутовый блеск). Распространённость в природе этих элементов существенно ниже, чем у азота и фосфора – 51 место у As, 59-е место у Sb, 60-е место у Bi.

3.4.1. Физические и химические свойства мышьяка, сурьмы и висмута

В отличие от азота и фосфора, мышьяк, сурьма и висмут имеют металлические модификации, причём их устойчивость растёт от As к Bi. Так, неметаллический «жёлтый мышьяк», по свойствам схожий с белым фосфором, под действием света или при нагревании легко переходит в металлический «серый мышьяк». Неметаллическая «жёлтая сурьма» ещё менее устойчива, чем «жёлтый мышьяк», и самопроизвольно переходит в металлическую «серую сурьму». Висмут имеет только металлическую модификацию.

В обычных условиях простые вещества элементов подгруппы мышьяка довольно устойчивы по отношению к воде и кислороду воздуха. При нагревании As, Sb и Bi сгорают с образованием оксидов $Э_2O_3$:

$$4Э + 3O_2 = 2Э_2O_3$$

Галогены также довольно легко окисляют эти элементы до степени окисления +3:

$$2Э + 3Г_2 = 2ЭГ_3$$

До степени окисления +5 их может окислить только фтор:

$$ЭF_3 + F_2 = ЭF_5$$

Исключением является сурьма, пентахлорид которой $SbCl_5$ можно получить при обработке хлором трихлорида сурьмы:

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$$

В ряду стандартных электродных потенциалов As, Sb, Bi находятся после водорода, поэтому не взаимодействуют с кислотами, окисляющими ионом H^+ (такими как соляная, бромоводородная, иодоводородная, разбавленная серная). Исключением является сурьма, которая вступает во взаимодействие с концентрированной соляной кислотой, поскольку образуется очень устойчивый хлоридный комплекс:

$$2Sb + 12HCl = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2$$

Сурьма и мышьяк реагируют с азотной или концентрированной серной кислотами:

$$3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$$

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Висмут пассивируется концентрированной азотной кислотой, но реагирует с разбавленной:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Окислительные свойства у As и Sb выражены слабее, чем у азота и фосфора, но с активными металлами они взаимодействуют при нагревании, образуя *арсениды* и *антимониды* (или *стибиды*), соответственно:

$$3Mg + 2Э = Mg_3Э_2 \quad (Э = As, Sb)$$

Висмут окислительных свойств не проявляет.

3.4.2. Получение мышьяка, сурьмы и висмута

Мышьяк, сурьму и висмут получают из природных сульфидов $Э_2S_3$. Сначала их подвергают обжигу. Полученные оксиды восстанавливают углём:

$$2Э_2S_3 + 9O_2 = 6SO_2 + 2Э_2O_3$$

$$Э_2O_3 + 3C = 2Э + 3CO$$

3.4.3. Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута

Водородные соединения, *арсин*, AsH_3, и *стибин*, SbH_3, представляют собой исключительно ядовитые газы с резким «чесночным» запахом. Их можно получить действием разбавленных кислот на арсениды и стибиды, или восстановлением соединений Э(+3), например, цинком в кислой среде:

$$Mg_3Э_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2ЭH_3\uparrow$$

$$Э_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2ЭH_3\uparrow + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Арсин и стибин легко разлагаются при слабом нагревании на простые вещества, причём мышьяк и сурьма, соответственно, выделяются на стенках стеклянной посуды в виде чёрного налёта («зеркала»):

$$2H_3Э = 2Э + 3H_2$$

То обстоятельство, что с ростом размера атома ковалентная связь Э– Н становится менее прочной, приводит к понижению термической устойчивости водородных соединений в ряду $AsH_3 – SbH_3 – BiH_3$. Об этом можно судить по уменьшению температуры разложения $ЭH_3$ (табл.3.3, стр.57).

Основные свойства у арсина выражены ещё слабее, чем у фосфина. При взаимодействии арсина с HI или HBr при низких температурах образуются небольшое количество ионов *арсония* AsH_4^+. У SbH_3 основные свойства отсутствуют.

Арсениды и антимониды щелочных и щелочноземельных металлов являются соединениями с ионной связью и могут рассматриваться как продукты замещения водорода в AsH_3 и SbH_3 на катионы металла. На этом основании можно считать, что и арсин и стибин обладают очень слабыми кислотными свойствами.

Висмутин очень неустойчив, поэтому его свойства недостаточно изучены.

3.4.4. Кислородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута

Оксиды $Э_2O_3$ представляют собой твёрдые вещества As_2O_3 и Sb_2O_3 – белого и Bi_2O_3 – желтого цвета. Их можно получить прямым взаимодействием компонентов. Кислотные свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов ослабевают в ряду As – Sb – Bi.

Оксид мышьяка (+3), As_2O_3, амфотерен со значительным преобладанием кислотных свойств. Он взаимодействует с водой с образованием мышьяковистой кислоты:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

С расплавами щелочей As_2O_3 реагирует с образованием солей – *арсенитов*:

$$As_2O_3 + 2KOH = 2KAsO_2 + H_2O$$

В водном растворе щелочей образуются *гидроксоарсенаты*:

$$As_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[As(OH)_4]$$

В отличие от P_2O_3 и N_2O_3 оксид мышьяка (+3) взаимодействует с галогеноводородными кислотами:

$$As_2O_3 + 8HCl = 2HAsCl_4 + 3H_2O$$

Два других оксида Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде малорастворимы. Получить гидроксид Sb(+3) можно только косвенным путём, например, при взаимодействии соответствующего галогенида со щёлочью или при действии кислоты на анионные производные:

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3 + 3NaCl$$

Гидроксид $Bi(OH)_3$ получают при обработке $Bi(NO_3)_3$ щелочью.

Оксид сурьмы (+3) Sb_2O_3, амфотерен, он, подобно As_2O_3, взаимодействует со щелочами и кислотами.

Оксид висмута (+3), Bi_2O_3, проявляет основные свойства, реагируя с кислотами:

$$Bi_2O_3 + 6HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$$

Так же, как и в ряду оксидов $Э_2O_3$, у гидроксидов Э(+3) от мышьяка к висмуту кислотные свойства ослабевают, а основные усиливаются.

Малорастворимые $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ постепенно полимеризуются с отщеплением воды («стареют»), превращаясь в гидратированные оксиды неопределённого состава $Э_2O_3 \cdot xH_2O$. При нагревании этот процесс ускоряется и может сопровождаться дальнейшим отщеплением воды (дегидратацией):

$$Э(OH)_3 \rightarrow ЭO(OH) \rightarrow Э_2O_3 \cdot xH_2O = Э_2O_3 + xH_2O$$

ЭО(OH) – это условная формула частично обезвоженных гидроксидов $Э(OH)_3$. Ионы $ЭO^+$ входят в состав некоторых солей и играют роль катионов, например SbO^+Cl^- (хлорид *стибила*) или BiO^+Cl^- (хлорид *висмутила*).

В ряду соединений As(+3) – Sb(+3) – Bi(+3) восстановительные свойства убывают. Так, азотная кислота легко окисляет As_2O_3 и не окисляет Bi_2O_3:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O = 6H_3AsO_4 + 4NO$$

Соединения Bi(+3) можно окислить только сильными окислителями в сильнощелочной среде или в расплаве:

$$BiCl_3 + Cl_2 + 6KOH = KBiO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

$$2Na_2O_2 + Bi_2O_3 = 2NaBiO_3 + Na_2O$$

Оксид мышьяка (+5) и оксид сурьмы (+5) представляют собой твёрдые вещества белого и желтоватого цвета, соответственно. Надёжных доказательств существования Bi_2O_5 и его гидроксида $HBiO_3$ нет.

Оксид мышьяка (+5), As_2O_5, по свойствам напоминает P_2O_5. Он реагирует с водой, образуя мышьяковую кислоту H_3AsO_4:

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

Мышьяковая кислота так же, как и H_3PO_4, трёхосновная, но несколько слабее её по I-й ступени и чуть сильнее по II-й и III-й ступени (табл. 3.6, 3.7). Мышьяковая кислота выделена в свободном виде и представляет собой твёрдое вещество, растворимое в воде.

Таблица 3.7

Константы диссоциации кислот мышьяка и сурьмы

Название кислоты	Формула	K_I	K_{II}	K_{III}
Мышьяковистая (мета)	$HAsO_2$	$6\cdot10^{-10}$	–	–
Мышьяковистая (орто)	H_3AsO_3	$6\cdot10^{-10}$	$1{,}7\cdot10^{-14}$	–
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	$5{,}45\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-7}$	$5{,}13\cdot10^{-12}$
Сурьмянистая (мета)	$HSbO_2$	$1\cdot10^{-11}$	–	–
Сурьмяная (орто)	$HSbO_3$	$4\cdot10^{-4}$	–	–

Соли мышьяковой кислоты, *арсенаты*, можно получить сплавлением As_2O_5 со щелочью, основным оксидом или при взаимодействии мышьяковой кислоты с растворами щелочей:

$$As_2O_5 + 3CaO = Ca_3(AsO_4)_2$$

$$As_2O_5 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 3H_2O$$

$$H_3AsO_4 + 3NaOH = Na_3AsO_4 + 3H_2O$$

Оксидсурьмы Sb_2O_5 вводемалорастворим. Он обладает, как и As_2O_5, кислотными свойствами, поэтому взаимодействует с раствором щёлочи, например, KOH с образованием комплексной соли, гексагидроксоантимоната (+5) калия:

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

При сплавлении щелочей с Sb_2O_5 получаются *антимонаты*, которые относятся не к солям, а к двойным оксидам. Это объясняют недостаточной электроотрицательностью элемента (в данном случае Sb) для того, чтобы сформировать оксоанион SbO_3^-:

$$2NaOH + Sb_2O_5 = 2NaSbO_3 + H_2O$$

Сурьмяную кислоту $HSbO_3$ можно получить окислением сурьмы азотной кислотой или гидролизом галогенидов сурьмы (+5):

$$SbCl_5 + 4HOH = H_3SbO_4\downarrow + 5HCl$$

Сурьмяная кислота труднорастворима и представляет собой белый хлопьевидный осадок. Точный состав её установить нельзя, так как он зависит от условий получения, поэтому приписываемая ей формула $HSbO_3$ – условна. Считают, что этот осадок представляет собой гидратированный оксид неопределённого состава $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$.

Висмут (+5) существует в водном растворе при pH > 7 в виде иона *висмутата* BiO_3^-. Висмутаты – сильные окислители, так как +5 – неустойчивая степень окисления висмута.

Окислительная активность соединений мышьяка (+5), сурьмы (+5), висмута (+5) усиливается в этом ряду. Так, мышьяковая кислота в кислой среде способна окислить иодид-ион до I_2:

$$H_3AsO_4 + 2HI = H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

Сурьмяная кислота окисляет не только I^-, но и даже Cl^-, восстановительные свойства которого гораздо слабее, чем у иодида:

$$H_3SbO_4 + 5HCl_{(конц.)} = SbCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Висмутат (BiO_3^-) является окислителем даже в щелочной среде. В кислой среде он может окислить Mn^{2+}, восстановительная активность которого очень низка, в MnO_4^-, (E^0 (MnO_4^-)/(Mn^{2+}) = 1,507 В):

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 = 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

3.4.5. Серосодержащие соединения

Мышьяк, сурьма и висмут склонны к образованию сульфидов, $Э_2S_3$ и $Э_2S_5$. Их можно получать прямым синтезом из соответствующих простых веществ. Осадки $Э_2S_3$ (Э = As, Sb, Bi) также образуются при пропускании сероводорода через водные растворы соединений Э(+3):

$$2Э^{3+} + 3H_2S = Э_2S_3\downarrow + 6H^+$$

Пентасульфиды $Э_2S_5$, кроме Bi_2S_5, можно получать подобным образом.

Все сульфиды не растворимы в воде и в разбавленных кислотах-неокислителях. Концентрированная HNO_3 взаимодействует с сульфидами, окисляя оба элемента и переводя их в растворимые формы. Например:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O$$

Особенностью химии As, Sb и Bi является образование тиосолей и тиокислот (то есть соединений, в которых анион содержит вместо атомов кислорода атомы серы).

Сульфиды мышьяка и сурьмы образуют с растворимыми сульфидами соответствующие тиосоли по реакциям:

$$Э_2S_3 + 3K_2S = 2K_3[ЭS_3]$$

$$Э_2S_5 + 3K_2S = 2K_3[ЭS_4]$$

В воде хорошо растворимы только тиосоли Na^+, K^+ и NH_4^+.

В отличие от своих солей тиокислоты неустойчивы и разлагаются с выделением осадка соответствующего сульфида:

$$K_3ЭS_3 + 3HCl = 3KCl + H_3ЭS_3$$

$$H_3ЭS_3 = Э_2S_3\downarrow + H_2S$$

$$2K_3ЭS_4 + 6HCl = 6KCl + 2H_3ЭS_4$$

$$2H_3ЭS_4 = Э_2Э_5\downarrow + 3H_2S$$

Образование тиосолей можно рассматривать как процесс комплексообразования: центральными ионами являются Э(+3) или Э(+5), а лиганды – сульфид-ионы.

3.5. Применение

Азот в больших количествах используют для получения аммиака и азотной кислоты. Из аммиака получают удобрения. Азотная кислота и ее соли используется не только для получения удобрений, но и в производстве взрывчатых веществ, синтетических волокон, пластмасс, лекарств и других важных соединений.

В расплавленном состоянии нитраты проявляют сильные окислительные свойства, на чём основано применение этих солей в пиротехнике и для приготовления чёрного пороха, который представляет собой смесь KNO_3 (окислитель) и угля, и серы (восстановители). Взрывное действие обусловлено выделением очень большого количества газов и энергии во время реакции, протекающей практически мгновенно:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2 + 615\ кДж$$

Фосфор в составе солей фосфорной кислоты используют в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Основой многих минеральных удобрений, в том числе суперфосфата, является моногидрат дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Растения усваивают фосфор, который входит в состав этого хорошо растворимого соединения. Получают суперфосфат обработкой мелкоразмолотых фосфоритов или апатитов серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

Мышьяк находит применение в виде добавок к сплавам (на основе Cu, Pb и Sn) и полупроводниковым материалам. Мышьяк особой чистоты используют для синтеза полупроводниковых соединений. Мышьяк используется в качестве добавки (порядка 0,3%) к свинцу при выработке дроби. Добавка эта повышает твердость металла и сообщает ему способность застывать в виде капель строго шарообразной формы. Оксид мышьяка (+3) используют, как консервирующее средство при выделке мехов и кож, в производстве оптических стекол, как инсектицид, в аналитической химии для приготовления эталонных растворов мышьяка, как некротизирующее лекарственное средство, а также применяют как гербицид, антисептик для пропитки древесины. Небольшие дозы соединений мышьяка используют для лечения анемии, истощения и неврастении в качестве общеукрепляющего средства. Оксид мышьяка применяют в стоматологии для некротизации пульпы зуба.

Несмотря на то, что мышьяк очень токсичен, недостаток его приводит к понижению рождаемости у животных и угнетению их роста.

Сурьма увеличивает твердость других металлов (олова, свинца) и не окисляется при обычных условиях. Сплавы сурьмы используются в типографии, а также для изготовления подшипников. Свинец, легированныйсурьмой (от 5 до 15%), известен под названием гартблея, или твердого свинца. Добавка к свинцу уже 1% Sb сильно повышает его твердость. Он используется в химическом машиностроении, а также для изготовления труб, по которым транспортируют агрессивные жидкости. Из него же делают ободочки телеграфных, телефонных и электрических кабелей, электроды, пластины аккумуляторов. Добавляют сурьму и к свинцу, идущему на изготовление шрапнели и пуль. Соединения сурьмы используют в производстве спичек и в пиротехнике, для вулканизации каучука, в производстве огнеупорных красок и тканей.

Основным потребителем висмута выступает металлургия. Сталь и алюминий, содержащие несколько сотых долей процента Bi, гораздо легче обрабатывать на станках. Сплавы висмута с кадмием, свинцом, цинком и другими металлами позволяют получить вещества с температурой плавления ниже 100^0C. Особо чистый висмут идет на изготовление приборов для измерения магнитных полей. Сплавы висмута с марганцем, хромом, индием или европием используются для производства высококачественных мощных и долговечных постоянных магнитов. Соединения висмута идут на получения магнитоэлектрических, высокотемпературных сегнетоэлектрических, термоэлектрических, сверхпроводящих материалов.

3.6. Вопросы и задачи

1. Какие валентности и степени окисления имеют элементы 15-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 15-й группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 15-й группы.
2. Напишите формулы водородных соединений азота. Сравните их кислотно-основные свойства.
3. Сравните устойчивость водородных соединений $ЭH_3$ элементов 15-й группы. Ответ обоснуйте, используя термодинамические характеристики этих соединений.
4. Объясните, почему азот в твердом состоянии имеет молекулярную кристаллическую решетку, а красный и черный фосфор, а также мышьяк ─ атомную кристаллическую решетку.
5. Нарисуйте схему генезиса оксидов азота.
6. Составьте уравнения реакций методом электронно-ионного баланса и укажите условия протекания реакций:
   а) $PH_3 + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   б) $NO + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
   в) $HNO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
   г) $Cu + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   д) $P + KOH \rightarrow$
   е) $P + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   ж) $Sb + HCl_{(конц.)} \rightarrow$
   з) $As + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   и) $Sb + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   к) $Sb + HNO_{3(разб.)} \rightarrow$
   л) $Bi + HNO_3 \rightarrow$
   м) $BiCl_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow$
   н) $KBiO_3 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$
   Напишите выражения для констант равновесия каждой реакции.
7. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов $Э_2O_3$? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
8. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов $Э_2O_5$? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
9. Сравните окислительно-восстановительные свойства оксидов азота: N_2O, NO, NO_2. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
10. Сравните кислотные свойства гидроксидов в ряду $HNO_3 – H_3PO_4 – H_3AsO_4 – HSbO_3$. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
11. Сравните кислотно-основные свойства гидроксидов в ряду $HNO_2 – H_3PO_3 – H_3AsO_3 – HSbO_2 – Bi(OH)_3$. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
12. Напишите уравнения гидролиза K_3PO_4, K_2HPO_4 и KH_2PO_4. Объясните различие в кислотности растворов этих солей.
13. Предложите способ получения азотной кислоты из аммиака (в несколько стадий). Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
14. Предложите способ получения фосфина из фосфора (в несколько стадий). Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР, протекающие в растворе, уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.

15. Предложите способ получения в несколько стадий фосфорноватистой кислоты из фосфора. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР, протекающие в растворе, уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
16. Предложите способ получения в несколько стадий фосфористой кислоты из фосфора. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР, протекающие в растворе, уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
17. Предложите способ получения в несколько стадий метафосфорной кислоты из фосфора. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР, протекающие в растворе, уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
18. Предложите способ получения в несколько стадий мышьяковой кислоты из мышьяка. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
19. Предложите способ получения в несколько стадий K_3SbO_4 из сурьмы. Составьте соответствующие уравнения реакций.
20. Предложите способ получения в несколько стадий гексагидроксоантимоната (+5) калия из сурьмы. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
21. Предложите способ получения в несколько стадий гидроксида висмута из висмута. Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР, протекающую в растворе, уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
22. При растворении P_2S_3 в концентрированной азотной кислоте в полученном растворе были обнаружены сульфат- и фосфат-ионы. Составьте уравнение реакции и уравняйте его с помощью метода электронно-ионного баланса.
23. При растворении арсенопирита FeAsS в концентрированной азотной кислоте в полученном растворе были обнаружены сульфат-ионы, ионы Fe^{3+}и мышьяковая кислота. Составьте уравнение реакции и уравняйте ее с помощью метода электронно-ионного баланса.
24. Газообразное соединение азота с водородом содержит 12,5 % водорода. Плотность данного соединения по водороду равна 16. Определите молекулярную формулу соединения. Напишите уравнение реакций этого соединения: а) с соляной кислотой, б) с водой, в) с гидроксидом меди (+2).
25. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к 200 мл 0,25М раствора азотной кислоты, чтобы получить 0,1М раствор. Рассчитайте pH полученного раствора.
26. Нитрат железа (+2) прокалили в реакторе:
    а) напишите уравнение реакции;
    б) напишите выражение для константы равновесия;
    в) рассчитайте, при какой температуре начинается процесс разложения, если все участники процесса находятся в стандартных состояниях.
27. Определите, в каком направлении будет смещаться равновесие

$$N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightleftarrows 2NH_{3(г)}$$

    при следующих воздействиях:
    а) при добавлении в смесь аммиака;
    б) при добавлении азота;
    в) при введении катализатора;
    г) при введении в систему хлороводорода;
    д) при охлаждении системы;
    е) при уменьшении объема системы.
    Как указанные воздействия повлияют: а) на константу равновесия; б) на скорость

прямой реакции; в) на скорость обратной реакции?

28. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 200 мл 0,01 М раствора KH_2PO_4 и 400 мл 0,05 М раствораK_2HPO_4. Как называется такой раствор? Почему?
29. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,05 М раствора нитрита калия.
30. Во сколько раз отличается растворимость фосфата кальция в воде от растворимости в 0,1 М растворе хлорида кальция. Ответ подтвердите расчетами.
31. Литий прореагировал с азотом. Полученное твердое вещество растворили в избытке воды, и выделившийся газ пропустили через соляную кислоту. К полученному раствору прилили теплый раствор нитрита натрия и наблюдали выделение бесцветного газа. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Назовите соединения азота.
32. Простое вещество, полученное после прокаливания смеси фосфата кальция с песком и коксом, сожгли в избытке кислорода. К продуктам горения добавили избыток раствора щелочи. К полученному раствору добавили нитрат кальция и наблюдали выпадение осадка. Напишите уравнения реакций, указывая условия их протекания. Назовите получающиеся вещества.
33. Гидроксид мышьяка (+3) растворили в избытке соляной кислоты, затем через полученный раствор пропустили сероводород и наблюдали образование осадка, который растворили в концентрированной азотной кислоте. Газообразный продукт последней реакции пропустили через раствор щелочи. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Назовите получающиеся вещества.
34. Осуществите превращения:

    а) $NH_3 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow NO_2$;

    б) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow Li_3N \rightarrow NH_3 \rightarrow NO$;

    в) $HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O_5 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 \rightarrow HNO_2$;

    г) $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P_4 \rightarrow Li_3P \rightarrow PH_3 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4$;

    д) $P \rightarrow NaPO_2H_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow CsH_2PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow P_4$;

    е) $AsCl_3 \rightarrow As_2S_3 \rightarrow H_3AsO_4 \rightarrow H_3AsO_3 \rightarrow NaAsO_2$;

    ж) $As_2S_3 \rightarrow As_2O_3 \rightarrow As \rightarrow As_2O_5 \rightarrow K[As(OH)_4]$;

    з) $Sb \rightarrow SbCl_3 \rightarrow SbCl_5 \rightarrow H_3SbO_4 \rightarrow SbCl_3$;

    и) $KBiO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 \rightarrow Bi_2S_3 \rightarrow Bi_2O_3 \rightarrow BiCl_3 \rightarrow Bi(OH)_3$;

    к) $Bi \rightarrow Bi(NO_3)_3 \rightarrow Bi_2S_3 \rightarrow Na_3[BiS_3] \rightarrow Bi(NO_3)_3$.

Укажите условия протекания реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.

4. Химия элементов 14-й группы

4.1. Общая характеристика

В 14-ю группу периодической системы входят углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Атомы этих элементов имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня ns^2np^2 (табл. 4.1).

Для этих элементов наиболее характерны степени окисления –4, 0, +2, +4, причём у углерода, кремния и германия самая устойчивая степень окисления +4, а у свинца +2. У олова степени окисления +2 и +4 обладают приблизительно одинаковой устойчивостью.

В соответствии с возрастанием размера атомов, убыванием энергии ионизации и электроотрицательности от углерода к свинцу неметаллические свойства ослабевают, так как, понижается способность принимать электроны.

Таблица 4.1

Некоторые характеристики элементов 14-й группы

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Электронная конфигурация	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Ковалентный радиус, нм	0,077	0,118	0,122	0,141	0,147
Ионный радиус, нм	0,016 (+4)	0,040 (+4)	0,053 (+4)	0,069 (+4)	0,119 (+2)
Энергия ионизации (I_1), эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Электроотрицательность	2,55	1,90	2,01	1,96	2,33
Степени окисления	–4, 0, +2, +4	–4, 0, +2, +4	–4, 0, +2, +4	0, +2, +4	0, +2, +4

4.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Углерод – элемент с ярко выраженными неметаллическими свойствами. Он существует в виде графита, алмаза, карбина, фуллерена, лонсдейлита и аморфного углерода. Кремний и германий – вещества внешне похожие на металлы, но обладающие неметаллическими свойствами, аллотропных модификаций не имеют. Олово в обычных условиях (при температуре выше 14^0C) существует в металлической модификации *(β)* – «белое олово». При охлаждении металлическое белое олово переходит в неметаллическую *α*-модификацию – «серое олово». В результате $\beta \rightarrow \alpha$ перехода происходит увеличение объёма вещества ~ на 25%. В связи с этим, при низких температурах изделия из

металлического олова рассыпаются, превращаясь в серый порошок (это явление называется «оловянной чумой»). Свинец представляет собой тяжёлый металл темно-серого цвета с невысокой температурой плавления. Некоторые характеристики простых веществ элементов 14-й группы приведены в таблице 4.2.

Усиление металлических свойств в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb проявляется в химических свойствах простых веществ. Так, олово и свинец, у которых $E^0 < 0$, взаимодействуют с кислотами-неокислителями, а германий с такими кислотами не реагирует.

Таблица 4.2

Некоторые характеристики простых веществ элементов 14-й группы

Простые вещества	Плотность, г/см^3	$T_{пл.}$, ^{0}C	$T_{кип.}$, ^{0}C	E^0, В $Э^{2+} + 2e^- = Э^0$
Углерод: Алмаз Графит	 3,51 2,27	 – –*	 – –	 – –
Кремний	2,33	1420	3280	–
Германий	5,32	937	2850	+0,24
Олово: «белое» «серое»	 7,26 5,77	232	1623	–0,14
Свинец	11,34	327	1751	–0,13

*– при атмосферном давлении графит возгоняется

4.1.2. Водородные соединения

Элементы 14-й группы образуют огромное количество разнообразных водородных соединений (табл. 4.3, стр. 90).

Устойчивость водородных соединений при движении сверху вниз по группе уменьшается, так как уменьшается прочность ковалентной связи Э – H (табл. 4.4, стр.91). Ионный вклад в связь, возникающий из-за роста разницы электроотрицательностей водорода и Si, Ge, Sn, Pb (табл.4.1, стр.88), не компенсирует убывание прочности ковалентной связи в этом ряду.

Простейшими представителями водородных соединений являются CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4, некоторые свойства которых приведены в табл. 4.4 (стр.91), и на рис.1.1 (стр.13). Температуры плавления и кипения растут с ростом массы молекул из-за усиления ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Связь в молекуле CH_4 ковалентная, полярность её невелика. Поскольку электроотрицательность углерода (2,5) превышает электроотрицательность водорода (2,1), в молекуле метана CH_4, также, как и в других водородных соединениях углерода, электронная плотность распределена следующим образом:

$$C^{\delta-} — H^{\delta+}$$

В то время как связь Э – Н в водородных соединениях остальных элементов 14-й группы из-за их меньшей электроотрицательности по сравнению с водородом (табл. 4.1) поляризована так:

$$Э^{\delta+} — H^{\delta-}$$

Таблица 4.3

Водородные соединения элементов 14-й группы

Элемент	Формула гомологичского ряда	Название класса	Пример соединения
C	C_nH_{2n+2}	Алканы	CH_4; $CH_3 – CH_3$
	C_nH_{2n}	Циклоалканы	C_4H_8
	C_nH_{2n}	Алкены	$CH_2 = CH_2$
	C_nH_{2n-2}	Алкины	$CH \equiv CH$
	C_nH_{2n-6}	Арены	C_6H_6
Si	Si_nH_{2n+2}	Силаны	SiH_4; $SiH_3 – SiH_3$
Ge	Ge_nH_{2n+2}	Германы	GeH_4; $GeH_3 – GeH_3$
Sn	–	Станнаны	Только SnH_4 и $SnH_3 – SnH_3$
Pb	–	Плюмбан	Только PbH_4

Для углерода характерно исключительное многообразие водородных соединений, изучением которых занимается органическая химия. Особенностью атомов углерода является склонность к образованию цепочек практически любой длины, которые могут разветвляться, а также замыкаться в кольца. Это объясняется довольно высокой прочностью связи С – С (347 кДж/моль). Благодаря промежуточному значению электроотрицательности углерод образует малополярные прочные связи не только с

водородом, но и с многими другими элементами периодической таблицы, в том числе с жизненно важными элементами: кислородом, азотом, серой.

Большинство химических реакций с участием органических соединений протекают с невысокими скоростями, так как их энергии активации довольно велики. Это можно объяснить следующими причинами: во-первых, связи с участием атома углерода довольно прочные, во-вторых, углерод имеет сравнительно небольшой размер атома и в соединениях он экранирован от воздействия реагентов окружающими его атомами. В соединениях с двойными и тройными связями углерод более доступен во время атаки реагентов и, следовательно, протекание реакции облегчается, что приводит к понижению энергии активации, а значит и к увеличению скорости реакции. Поэтому реакционная способность соединений с кратными связями несколько выше, чем у соединений с насыщенными связями (у алканов).

Таблица 4.4

Свойства водородных соединений $ЭH_4$ элементов 14-й группы

Соединение	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	$E_{Э-H}$, кДж/моль	$d_{Э-H}$, нм	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C
CH_4	–74,9	414	0,109	–184	–161
SiH_4	30,5	320	0,148	–185	–112
GeH_4	90,4	291	0,153	–166	–88
SnH_4	162,9	258	0,170	–150	–52
PbH_4	250	205	–	–	–

4.1.3. Кислородные соединения

В кислородных соединениях элементы 14-й группы имеют степени окисления +2 и +4 и образуют оксиды ЭО и $ЭO_2$.

Оксиды $ЭO_2$. Углерод в отличие от других элементов 14-й группы образует газообразный оксид CO_2. Диоксиды кремния, германия, олова и свинца представляют собой твёрдые вещества с полимерной структурой. Это объясняется тем, что образование двухкратных ковалентных связей углерода с кислородом ($E_{св}$ = 2·690 = 1380 кДж/моль) энергетически выгоднее, чем четырёх ординарных ($E_{св}$= 4·334 = 1336 кДж/моль).

Для кремния и остальных элементов 14-й группы, напротив, предпочтительнее образование цепочек, слоёв, каркасов. Причиной этого может быть повышение прочности связи Э – О из-за появления ионного вклада, чему способствует увеличение разницы в электроотрицательности кислорода (3,5) и элементов 14-й группы в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb (табл. 4.1, стр.88).

Термодинамическая устойчивость оксидов $ЭO_2$ растёт от углерода к кремнию, а затем убывает в ряду SiO_2– GeO_2– SnO_2– PbO_2 (табл. 4.5).

В ряду оксидов $ЭO_2$ и соответствующих им гидроксидов $H_2ЭO_3$ основные свойства усиливаются.

CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
H_2CO_3	H_2SiO_3	H_2GeO_3	H_2SnO_3	$PbO_2 \cdot xH_2O$
Слабые кислотные свойства		Амфотерные свойства		

Таблица 4.5

Свойства диоксидов элементов 14-й группы

$ЭO_2$	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	Кристаллическая структура	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C
CO_2, газ	–393,5	Молекулярная*	–56,6 (5 атм.)	–78,5 (1 атм.)
SiO_2, α-кварц крист. аморфн.	–908,3 –910,9 –901,6	каркас из правильных тетраэдров	1728	2590
GeO_2, Твёрдый	–554,67	гексагональная типа α-кварца	1116	1200
SnO_2, твёрдый	–580,6	тетрагональная тип рутила	1630	1800 (возгонка)
PbO_2, твёрдый	–276,6	тетрагональная тип рутила	280 (разлагается)	–

*– для твердого CO_2

Оксиды ЭО. Монооксиды CO, и GeO в кристаллическом виде имеют молекулярную структуру, а SiO - полимерную. Оксид PbO существует в виде двух кристаллических модификаций: тетрагональной (низкотемпературной) и ромбической

(высокотемпературной). Основные свойства монооксидов ЭО, также, как и диоксидов $ЭО_2$, растут при движении сверху вниз по подгруппе, причём оксиды ЭО более основные, чем $ЭО_2$.

4.2. Углерод

Углерод не принадлежит к числу самых распространённых элементов, по распространённости в природе он занимает 14 место. Его содержание в земной коре 0,15 мас.%, в почвах – 2 мас.%, в морской воде 0,002 мас.%. В живых организмах происходит биологическое концентрирование углерода. В растениях его содержится 18 мас.%, а тканях животных и человека – 21 мас.%. Таким образом, по содержанию в живых организмах углерод занимает второе место, уступая только кислороду.

В неживой природе углерод входит в состав многих минералов в форме MCO_3 (где М - двухвалентный металл). Наиболее распространённый из таких минералов – кальцит $CaCO_3$. Атмосфера содержит оксид углерода (+4) – CO_2, а в природных водах он находится в растворённом состоянии.

Углерод может существовать в виде простых веществ: алмаза, графита, фуллерена, лонсдейлита, а также аморфного углерода, представителем которого является древесный уголь.

4.2.1. Физические и химические свойства углерода

В отличие от неметаллов II-ого периода периодической системы, простые вещества которых обладают молекулярным строением (F_2, O_2, N_2), у углерода все аллотропные модификации являются полимерами. Образование двухатомной молекулы C = C энергетически менее выгодно, чем образование четырёх сигма-связей каждым атомом углерода. Однако молекула C_2 существует в парах углерода при температуре выше 3000^0C.

Для *алмаза* характерна структура, в которой каждый атом углерода образует четыре связи с соседними атомами (длина связи 0,155 нм), находящимися в вершинах тетраэдра. В результате возникает очень прочная атомная кристаллическая решётка.

Графит состоит из плоских шестичленных углеродных циклов, образующих слои. Расстояние между слоями (0,335 нм) гораздо больше, чем между атомами в шестичленных циклах (0,142 нм). Слоистое строение графита приводит к образованию графитидов, которые представляют собой продукты внедрения атомов некоторых элементов между слоями. К такому внедрению способны щелочные металлы и галогены.

Карбин состоит из очень длинных прямолинейных цепочек, в которых атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации, причем расстояния между атомами углерода составляют 0,126 нм, что ещё меньше, чем в графите и алмазе:

$$(— C \equiv C —)_n$$

Молекулы *фуллерена* имеют форму сферы или эллипсоида, поверхность которых состоит из пяти- или шестичленных углеродных циклов.

Лонсдейлит, найденный в метеоритах, имеет гексагональную кристаллическую структуру. В лаборатории его получают из графита при высоком давлении и температуре.

Химическая активность углерода в обычных условиях невысока, особенно у алмаза. При комнатной температуре углерод реагирует только со фтором:

$$C + 2F_2 = CF_4$$

Другими галогенами углерод не окисляется даже при нагревании.

С неметаллами O_2, S, H_2 углерод взаимодействует при нагревании:

$$C + O_2 = CO_2 \text{ (при } t > 600^0C)$$

$$C + 2H_2 = CH_4 \text{ (при } t > 1500^0C)$$

$$C + 2S = CS_2 \text{ (при } t > 900^0C)$$

Углерод восстанавливает металлы из их оксидов:

$$3C + 2Fe_2O_3 = 3CO_2 + 4Fe$$

С большинством металлов углерод образует соединения, называемые *карбидами*:

$$2Na + 2C = Na_2C_2$$

$$2Mg + C = Mg_2C$$

$$4Al + 3C = Al_4C_3$$

$$Ca + 2C = CaC_2$$

В зависимости от того, какой тип химической связи преобладает в карбидах, они подразделяются на *ионные* и *металлоподобные*, которые иначе называют интерметаллическими.

Среди ионных карбидов принято выделять *метаниды*, которые можно рассматривать как производные от метана (Be_2C, Al_4C_3) и *ацетилениды*, производные от ацетилена. Ацетелиниды – это соединения составов: M_2C_2 (M = Li, Cs, Cu, Ag, Au), MC_2 (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn) и $Me(C_2)_3$ (M = Al, Fe).

При гидролизе *метаниды* и *ацетилениды* разлагаются с образованием метана или ацетилена, соответственно:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

$$Li_2C_2 + 2H_2O = C_2H_2 + 2LiOH$$

Группа *металлоподобных* карбидов в большинстве своём состоит из соединений переходных металлов, например, Fe_3C, TaC, WC, MoC и т. д. Получают металлоподобные карбиды обычно путём прямого взаимодействия соответствующего металла и углерода в электропечах при очень высоких температурах:

$$3Fe + C = Fe_3C$$

Металлоподобные карбиды имеют сложное строение. Например, Fe_3C, Cr_2C_2, Ge_4C, относятся к так называемым соединениям (фазам) внедрения, в которых атом углерода внедряется в пустоты кристаллической решётки структурообразующего металла, искажая её. Гидролиз таких карбидов сопровождается образованием углеводородов с достаточно длинными цепями, откуда можно сделать заключение о наличии в карбидах –C—C– связей. В большинстве случаев состав металлоподобных карбидов нельзя объяснить, пользуясь классическим определением валентности элементов. Так, карбиды одинакового стехиометрического состава образуют элементы, обладающие сильно отличающиеся электронным строением атомов (SiC, TaC, WC и т. д.).

Особый интерес среди карбидов вызывает *карборунд* SiC. Соединение имеет структуру алмаза, часть атомов углерода в которой замещена на кремний. Соединение

довольно хрупкое, но его твёрдость близка к твёрдости алмаза. Химически чистый SiC не проводит тока, а технический (загрязнённый примесями кремния) полупроводник. Карборунд химически стоек до 1000^0C, после чего медленно окисляется кислородом воздуха. Растворяется соединение только в смеси концентрированных HF и HNO_3.

Получают SiC в электропечах при сплавлении кварцевого песка с коксом при температуре ~ 2000^0C. Он используется как абразив и как компонент огнеупорных материалов, а также в качестве элемента электронагревательных приборов.

4.2.2. Получение углерода

Углерод является основной составляющей каменного угля. Добыча угля – одна из важнейших отраслей топливной промышленности.

Аморфный углерод– самая распространённая модификация углерода. Его получают термолизом древесины и других органических веществ, в результате чего получается, например, берёзовый, ольховый, костяной уголь. Аморфный уголь обладает очень развитой поверхностью ~ 30 $м^2$ на 1 г угля. После специальной обработки (прокаливание мокрого угля в печах по методу Н.Д. Зелинского) поверхность угля увеличивается до 200 – 300 $м^2$/г. В результате получается так называемый активированный уголь, который отличается высокой адсорбционной способностью, вследствие чего его можно использовать, например, в аквафильтрах для очистки воды, в противогазах для защиты от боевых отравляющих веществ, в качестве катализатора.

4.2.3. Водородные соединения углерода

Метан, CH_4, является простейшим представителем огромного количества соединений углерода с водородом – углеводородов (таблица 4.3, стр.90). При обычных условиях он представляет собой газ без цвета и запаха, который постоянно образуется в природе при разложении органических веществ без доступа воздуха. Он мало растворим в воде (0,0013 моль/л при с.у.) и отличается химической инертностью. Метан при комнатной температуре не взаимодействует с кислородом, однако при поджигании сгорает с выделением большого количества теплоты:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + 890{,}3 \text{ кДж}$$

Смеси метана с воздухом становятся взрывоопасными при содержании метана от 5% до 15% и температуре в точке воспламенения не ниже 600^0C.

Богатые метаном природные газы – рудничный газ, болотный газ, – являются очень хорошим топливом, а также сырьём для получения водорода по методу конверсии, который состоит во взаимодействии CH_4 с водяным паром при 1000^0C:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

На прямом солнечном свету или при нагревании метан реагирует с хлором или бромом, которые постепенно замещают в молекуле атомы водорода:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

Прямой синтез метана из углерода и водорода можно провести только при высокой температуре и в присутствии мелкоизмельчённого никеля в качестве катализатора.

В лабораторных условиях CH_4 получают при сплавлении смеси ацетата натрия и едкого натра, или разложением карбида алюминия водой:

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

$$Al_3C_4 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

4.2.4. Кислородные соединения углерода

Углерод образует с кислородом кислотный оксид CO_2 и несолеобразующий оксид CO, который, однако, иногда формально описывают как ангидрид муравьиной кислоты HCOOH.

Оксид углерода (+4) или *диоксид углерода*, *углекислый газ*, *CO_2*, при обычных условиях представляет собой газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха.

При 0^0C в 1 объёме воды растворяется 1,7 объёмов CO_2. В растворе протекает обратимая реакция образования неустойчивой *угольной кислоты* H_2CO_3:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Угольная кислота проявляет слабые кислотные свойства:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad \text{(1 ступень)}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(2 ступень)}$$

Если рассчитывать $K_1(H_2CO_3)$, взяв отношение концентраций $[H^+]$ и $[HCO_3^-]$ к концентрации $[H_2CO_3]$, то значение константы диссоциации довольно большое:

$$K_1(H_2CO_3) = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Однако, если же учитывать в знаменателе не только равновесную концентрацию H_2CO_3, но и равновесную концентрацию CO_2, то константа диссоциации K_1 получается на 3 порядка меньше:

$$K_1(H_2CO_3) = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[CO_2] + [H_2CO_3]} = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$$

Но большая часть CO_2 не входит в состав H_2CO_3, а лишь находится в равновесии с ней, причем в негидратированном состоянии. Поэтому эту константу диссоциации называют «кажущейся». Истинная $K_1(H_2CO_3)$ будет, все таки выше, а именно $2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние и кислые (например, *карбонат* Na_2CO_3 и *гидрокарбонат* натрия $NaHCO_3$). Карбонат-ионы в водной среде гидролизуются, создавая в растворе щелочную среду. Так, в 0,1 М растворе Na_2CO_3 pH = 10,3:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCO_3^-$$

Гидрокарбонаты щелочных металлов также гидролизуются, но в меньшей степени. В 0,1 М растворе $NaHCO_3$ pH = 8,3:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2CO_3$$

Кислотно-основное равновесие в организме человека поддерживается с помощью гидрокарбонатной, фосфатной и белковой буферных систем. Гидрокарбонатная буферная система является главной буферной системой плазмы крови, поддерживая pH = 7,4.

Гидрокарбонатная буферная система состоит из угольной кислоты H_2CO_3 и сопряженного основания HCO_3^-. Угольная кислота образуется при взаимодействии растворенного в плазме крови углекислого газа с водой:

$$\text{Атмосфера} \rightleftarrows CO_2 \text{ (газ в альвеолах легких)} \rightleftarrows CO_2 \text{ (раствор в плазме крови)} \quad (1)$$

В плазме крови устанавливается равновесие:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

Значения pH гидрокарбонатной буферной системы определяется соотношением концентраций H_2CO_3 и HCO_3^-: $pH = pK + \lg(C(HCO_3^-)/C(H_2CO_3))$.

Концентрация угольной кислоты зависит от содержания углекислого газа, растворенного в плазме крови. А концентрация CO_2, в свою очередь, пропорциональна его парциальному давлению в газовой фазе. Таким образом, с учетом растворимости углекислого газа получаем: $pH = 6{,}36 + \lg(C(HCO_3^-) - \lg(p(CO_2))$.

При поступлении в кровь кислот ионы HCO_3^-связывают ионы H^+ в молекулы угольной кислоты, увеличение концентрации которой приводит к смещению равновесия (2) влево в соответствии с принципом Ле Шателье. Увеличение в плазме крови концентрации углекислого газа приводит к смещению равновесия (1) влево. В результате его давление в легких возрастает и избыток CO_2 выводится из организма. При поступлении в кровь оснований сдвиг равновесий (2) и (1) происходит вправо.

Углекислый газ практически не поддерживает горения, а как окислитель может реагировать только с активными металлами. Горящая на воздухе лента Mg продолжает гореть и в цилиндре с CO_2:

$$2Mg + CO_2 = 2MgO + C$$

Причина протекания этой реакции состоит в том, что горение магния на воздухе сопровождается выделением большого количества теплоты. Развивается температура более 1500^0C, и поэтому при внесении горящего Mg в атмосферу CO_2 происходит термическая диссоциация углекислого газа:

$$CO_2 \rightleftarrows C + O_2$$

Выделяющийся в результате этой реакции кислород взаимодействует с магнием с образованием прочного соединения MgO.

Подобным же образом реагирует с CO_2 зажжённый на воздухе фосфор:

$$4P + 5CO_2 = 2P_2O_5 + 5C$$

В промышленных масштабах углекислый газ получают при термолизе природных карбонатов – известняка, доломита:

$$CaCO_3 = CO_2 + CaO$$

А также при сжигании различных форм углерода или таких органических веществ как нефть, природный газ, уголь, древесина.

В лаборатории CO_2 можно получить действием кислоты (обычно HCl) на нерастворимые в воде карбонаты:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Оксид углерода (+2), угарный газ, *CO*, представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ, не имеющий запаха (рис 4.1). Это соединение с ковалентной неполярной связью, которая уникальна по прочности. Энергия связи составляет 1071 кДж/моль, что превышает энергию тройной связи в молекуле азота.

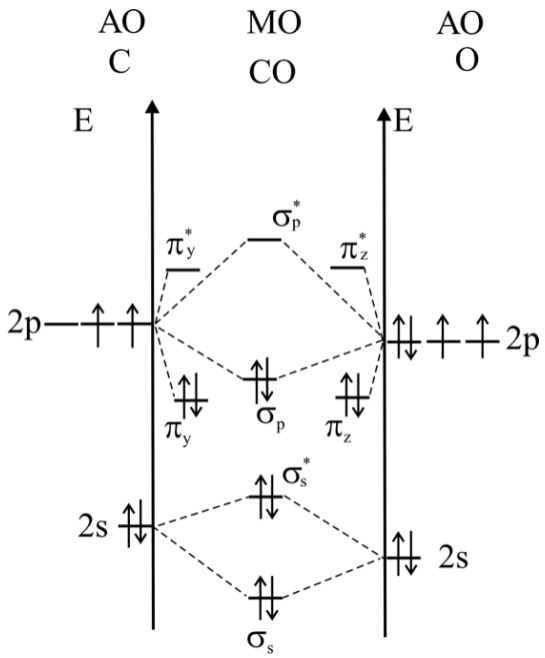


Рис.4.1. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей молекулы CO

Оксид углерода (+2) получают, пропуская CO_2 через слой раскалённого угля:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Другой промышленный способ получения основан на взаимодействии раскалённого угля с парами воды:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

В лаборатории CO удобно получать при нагревании до 100^0C *муравьиной кислоты* в присутствии водоотнимающего средства, например, концентрированной H_2SO_4:

$$HCOOH = CO + H_2O$$

В обычных условиях оксид углерода (+2) довольно инертен. Однако при комнатной температуре CO восстанавливает некоторые благородные металлы в водных растворах из их солей:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2HCl + CO_2$$

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + CO = 2Ag + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_3$$

При повышенных температурах восстановительная активность CO возрастает, и он может реагировать с кислородом, хлором и серой:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

$$CO + Cl_2 = COCl_2 \ \textit{(фосген)}$$

$$CO + S = COS \ \textit{(тиооксид углерода)}$$

Способность оксида углерода (+2) восстанавливать оксиды многих металлов широко используется в металлургии. Эти реакции лежат в основе промышленного получения таких металлов как: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Mn и др. Процессы восстановления металлических оксидов проводятся при температурах от 300^0C до 1500^0C. Для доменного процесса получения железа суммарная реакция такова:

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$$

При повышенной температуре и в присутствии катализатора оксид углерода (+2) реагирует с водородом, образуя метан или метанол:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

Дальнейшее взаимодействие угарного газа с метанолом приводит к получению *уксусной кислоты*:

$$CH_3OH + CO = CH_3COOH$$

Угарный газ, CO, взаимодействует с расплавами щелочей при 120^0C и давлении 5 атм, образуя соли муравьиной кислоты – *формиаты*:

$$CO + NaOH_{(расплав)} = HCOONa$$

Эта реакция позволяет формально считать CO ангидридом муравьиной кислоты, хотя вследствие своей малой полярности оксид углерода (+2) практически не взаимодействует ни с водой, ни с растворами щелочей.

Оксид углерода (+2) является лигандом сильного поля. С металлами он образует комплексные соединения, *карбонилы*, с обобщённой формулой $M_x(CO)_y$, например, $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$. Карбонилы могут быть получены путём взаимодействия переходного металла с газообразным оксидом углерода (+2) ($t \sim 30^0$C):

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

Карбонилы переходных металлов – жидкости или твёрдые вещества. Они довольно летучи, хорошо растворяются в органических веществах, химически устойчивы. Все они ядовиты.

4.2.5. Азотсодержащие соединения углерода

Углерод в очень жёстких условиях способен реагировать с азотом. Эта реакция протекает при прохождении электродугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере азота:

$$2C + N_2 = (CN)_2$$

Получающееся соединение – *дициан* – легковоспламеняющийся бесцветный газ. Это прочное соединение ковалентного типа, молекула которого линейна и содержит связь углерод – углерод и тройную связь азот – углерод:

$$: N \equiv C - C \equiv N:$$

Помимо $(CN)_2$, азот и углерод образуют и другие соединения с ковалентной связью, например, циановодород HCN.

Циановодород – это бесцветная, ядовитая жидкость с запахом горького миндаля, кипящая при ~ 26^0C. Он смешивается с водой в любых соотношениях. Водный раствор циановодорода представляет собой слабую кислоту, которая носит название *синильная* (или *цианистоводородная*) кислота. Кислота HCN очень слабая ($K = 7 \cdot 10^{-10}$), и поэтому она легко вытесняется из своих солей более сильными кислотами:

$$NaCN + H_2SO_4 = HCN\uparrow + NaHSO_4$$

В промышленности HCN получают окислением смеси метана и аммиака при 900^0C над платиновым катализатором:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O$$

Синильная кислота HCN применяется, в основном, в органическом синтезе, а её соли в технологическом процессе получения благородных металлов.

Поскольку цианиды являются производными углерода в степени окисления +2, они проявляют восстановительные свойства. При кипячении или при сплавлении сера окисляет их, образуя *роданид-ион* (или *тиоцианат*):

$$KCN + S = KSCN$$

Роданиды (тиоцианаты) – это соли *роданистоводородной* (или *тиоциановой*) кислоты. Свободная роданистоводородная кислота HSCN устойчива только при очень низких температурах или в очень разбавленных растворах. Это бесцветная, резко пахнущая жидкость, обладающая довольно сильными кислотными свойствами ($K_д = 0{,}14$). Соли HSCN в основном бесцветные, устойчивые, хорошо растворимые в воде вещества. Труднорастворимым является роданид серебра AgSCN. Роданид-ион очень часто входит в качестве моно-, би- и тридентатного лиганда в состав различных комплексных соединений, например, $K_2[M(SCN)_4]$, $K_4[M(SCN)_6]$, $K_3[M(SCN)_6]$, где M = Fe, Co, Ni.

4.3. Кремний

По распространенности в природе кремний занимает второе место. Его особенно много в земной коре – 27,6 мас.%, а в живых организмах его содержание незначительно (0,15 мас.% в растениях и $1 \cdot 10^{-5}$ мас.% в животных). Если углерод – главный элемент для живой природы, то кремний играет такую же роль по отношению к твёрдой земной коре. Основная её часть представляет собой смесь различных соединений кремния с кислородом: силикатов, алюмосиликатов и кремнезема.

4.3.1. Физические и химические свойства кремния

В зависимости от условий получения простое вещество – кремний – имеет различный внешний вид, но одну и ту же кристаллическую структуру. Кремний может представлять собой бурый порошок или тёмно-серое компактное вещество с металлическим блеском. Он довольно твёрд, хрупок, хорошо проводит тепло, обладает полупроводниковыми свойствами.

Химическая активность кремния зависит от его дисперсности. Чем меньше размеры кристаллов, тем легче он вступает во взаимодействие с другими веществами.

Мелкодисперсный кремний окисляется фтором подобно углероду, при комнатной температуре, а хлором и кислородом – при 400^0C – 600^0C:

$$Si + 2F_2 = SiF_4$$

$$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$$

$$Si + O_2 = SiO_2$$

Кремний реагирует с серой при нагревании до 400^0C – 600^0C, образуя дисульфид:

$$Si + 2S = SiS_2$$

Взаимодействие кремния с азотом возможно только при очень высоких температурах (1200^0C – 1500^0C):

$$3Si + 2N_2 = Si_3N_4$$

С углеродом и бором при 2000^0C кремний образует карбид кремния SiC и бориды B_3Si или B_6Si, соответственно.

Кремний растворяется во многих расплавленных металлах, причём с некоторыми из них он не реагирует (Zn, As, Sn, Pb и др.), а с некоторыми (Mg, Ca, Fe, Cu и др.) образует силициды:

$$Mg + 2Si = Mg_2Si$$

Силициды подразделяются на ионно-ковалентные соединения (Mg_2Si, Ca_2Si), металлоподобные соединения, образованные в основном кремнием и *d*- и *f*- переходными металлами, и ковалентные соединения с неметаллами (SiC, B_3Si, B_6Si и др.).

Кремний реагирует с фтороводородом при нагревании:

$$Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$$

С другими минеральными кислотами он не взаимодействует и растворяется только в смеси HNO_3 и HF: азотная кислота окисляет кремний, а плавиковая переводит нерастворимый продукт окисления в устойчивый комплексный ион – *гексафторосиликат*:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

В растворах щелочей кремний энергично растворяется даже на холоду, образуя соли кремниевой кислоты – *силикаты*:

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

4.3.2. Получение кремния

В промышленных масштабах кремний получают восстановлением SiO_2 коксом или древесным углём в электропечах при температуре более 1500^0C:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

В лаборатории кремний получают восстановлением SiO_2 магнием при нагревании:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Кремний высокой чистоты, пригодный для изготовления полупроводниковых материалов, получают либо восстановлением водородом $SiCl_4$ и $SiBr_4$, либо термическим разложением на элементы соединений SiI_4 и SiH_4.

4.3.3. Водородные соединения кремния

При температуре электрической дуги кремний с водородом образует *силаны*, состава Si_nH_{2n+2} (табл. 4.3, стр.90). В индивидуальном состоянии выделены соединения до Si_6H_{14}включительно. В отличие от углерода, в водородных соединениях кремний имеет положительную степень окисления, так как его электроотрицательность меньше, чем у водорода. Так, в SiH_4 у кремния степень окисления +4, а у водорода –1. Простейшим *кремневодородом* является *моносилан* SiH_4 – токсичный газ, без цвета, с неприятным запахом плесени. Силан устойчив в инертной атмосфере, но на воздухе может самовоспламеняться, особенно если он содержит примеси высших кремневодородов:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Для получения моносилана используют реакции восстановления галогенидов кремния водородом или алюмогидридом лития:

$$SiCl_4 + 4H_2 = SiH_4 + 4HCl$$

$$SiCl_4 + LiAlH_4 = SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

В отличие от довольно инертных углеводородов, кремневодороды химически активны: они являются сильными восстановителями. Так, силан с галогенами при комнатной температуре реагирует со взрывом:

$$SiH_4 + 4Cl_2 = SiCl_4 + 4HCl$$

В присутствии галогенидов алюминия (например, $AlCl_3$) происходит постепенное замещение водорода бромом или хлором с образованием галогенсиланов:

$$SiH_4 + HCl = SiH_3Cl + H_2$$

$$SiH_4 + 3HCl = SiHCl_3 + 3H_2$$

Вода медленно разрушает силан, причем этот процесс является окислительно-восстановительным, добавление щелочи ускоряет этот процесс:

$$SiH_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4H_2$$

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 4H_2$$

4.3.4. Кислородные соединения кремния

Кислородные соединения кремния имеют тот же стехиометрический состав, что и у углерода – SiO_2 и SiO, однако, строение и свойства их принципиально иные, чем у соединений углерода.

Оксид кремния (+4) SiO_2, *диоксид кремния*, *кремнезём* – наиболее устойчивое соединение кремния.

Кремнезем имеет множество модификаций: волокнистый кремнезем, кварц, тридимит, кристобалит, а также коэсит, китит и стишовит, которые образуются при высоких температурах и давлениях. Коэсит можно получить при 500 – 800^{0}C и давлении 35000 атм. Китит образуется в этом же температурном интервале, но при более высоком давлении. Стишовит, также, как и коэстит, найденный в метеоритных кратерах, получается при при 400 – 1200^{0}C и давлении 160000 – 180000 атм.

Кремнезём всех модификаций полимерен $(SiO_2)_n$, он построен из тетраэдров $[SiO_4]$. Каждый атом кремния окружён четырьмя атомами кислорода (расстояние Si–O ≈ 1,6Å) и каждый атом кислорода является мостиковым.

Взаимное расположение тетраэдров $[SiO_4]$ в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезёма: кварц, тридемит или кристобалит.

Особой модификацией SiO_2 считают волокнистый кремнезём. Он может быть получен окислением газообразного SiO кислородом при 1200^{0}C – 1400^{0}C. В структуре данной модификации SiO_2 тетраэдры $[SiO_4]$ соединяются ребрами с образованием длинных цепей (рис. 4.2 а).

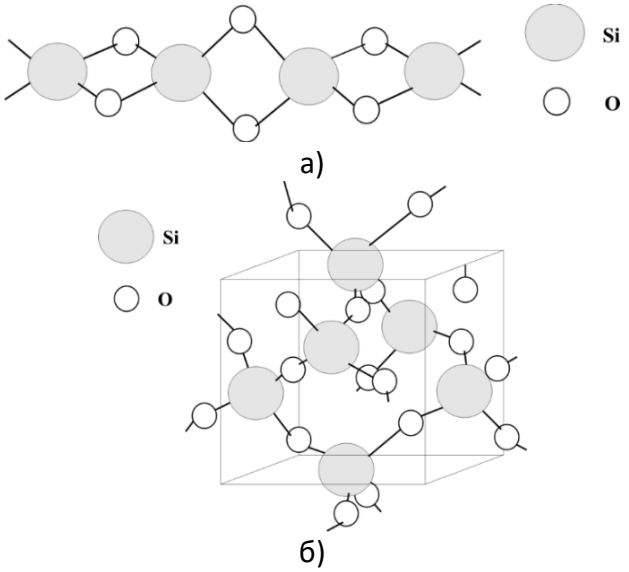


Рис. 4.2. Кристаллические структуры кремнезёма (а), и кварца (б)

В кварце кремнекислородные тетраэдры связаны друг с другом вершинами (через общий кислород), образуя непрерывный пространственный трёхмерный каркас (рис. 4.2 б). Загрязнённый примесями кварц, в виде обычного песка, является одним из основных продуктов разрушения горных пород. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца – это горный хрусталь, а окрашенные – аметисты (фиолетовый), хризопраз (зелёный), топаз (дымчатый). Мелкокристаллические разновидности кварца с включениями других веществ – это халцедоны. Их известные представители – яшма, агат, кремень.

Тридемит и кристобалит имеют более рыхлую кристаллическую структуру. При медленном охлаждении они образуют, так называемое кварцевое стекло, не обладающее упорядоченной структурой, которое встречается в природе. Оно является неустойчивой формой кремнезёма, которая, однако, при обычных условиях может сохраняться очень долго. При температуре выше 1000^{0}C стекло переходит в кристобалит.

В воде все модификации SiO_2 практически нерастворимы. Химическая активность SiO_2 невелика и возрастает от кварца к кристобалиту. Энергично с SiO_2 взаимодействуют фтор, газообразный HF и плавиковая кислота:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

$$SiO_2 + 4HF_{(г)} = SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 6HF_{(р-р)} = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

Стишовит и коэсит с более плотной структурой не реагирует с HF.

Кислоты и царская водка на SiO_2 не действуют. В щелочных растворах, особенно при нагревании, он легко растворяется, образуя соли – *метасиликаты*:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

или *ортосиликаты*:

$$SiO_2 + 4NaOH = Na_4SiO_4 + 2H_2O$$

При спекании диоксида кремния со щелочами, карбонатами и оксидами металлов также получают силикаты металлов:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2$$

$$SiO_2 + PbO = PbSiO_3$$

Все эти реакции доказывают, что оксид кремния (+4) имеет кислотные свойства.

Оксид кремния (+4) с водой не реагирует, поэтому *кремниевую кислоту* можно получить только косвенным путём -при взаимодействии силикатов с минеральными кислотами, образующаяся кислота выпадает из раствора в виде студенистого осадка или образует коллоидный раствор. Состав кислоты описывается формулой $xSiO_2 \cdot yH_2O$. Кремниевая кислота с x = 1 и y = 1 называется *метакремниевой* H_2SiO_3:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

Если x = 1 и y = 2, то кислота H_4SiO_4 называется *ортокремниевой*. Все кислоты, для которых $x > 1$ называются *поликремниевыми*; производными от них являются многие минералы. Отдельные виды кремниевых кислот выделены в свободном состоянии. Все они являются очень слабыми.

Соли кремниевых кислот с различным соотношением x и y известны как *силикаты*, большинство из которых тугоплавки и практически не растворимы в воде. К числу очень немногих растворимых солей принадлежат силикаты натрия и калия: например, метасиликат Na_2SiO_3, диметасиликат $Na_2Si_2O_5$, ортосиликат Na_4SiO_4, а также некоторые кислые соли. Они выделены и в кристаллическом, и в стеклообразном состояниях. Силикаты натрия называют «*растворимым стеклом*», а их водные растворы – «*жидким стеклом*». При растворении силикатов натрия происходит их гидролиз – очень сложный многоступенчатый физико-химический процесс, сопровождающийся возникновением щелочной среды и образованием в результате полимеризации силикат-ионов различных составов.

Силикаты очень широко распространены в природе – это почти все горные породы, входящие в состав земной коры. Состав многих из них можно описать формулой $xM_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$.

Под действием воды и углекислого газа природные силикаты и алюмосиликаты (M = Al) постепенно разрушаются. Процесс разрушения алюмосиликата может быть описан примерной схемой:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + 2H_2O = K_2CO_3 + 4SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$$

После этого растворимые продукты уносятся водой в океан, а нерастворимые продукты распада, которые отлагаются на месте, представляют собой кварц в виде песка

(SiO_2), и каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), представляющий собой основу обычных глин. Песок и глина – главные минеральные составные части всех почв.

Алюмосиликаты, относящиеся к группе полевых шпатов, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Основные представители: ортоклаз ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), альбит ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

К весьма распространённым алюмосиликатам относятся также минералы группы слюд: мусковит $K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Интересную группу силикатов образуют цеолиты, состав которых можно выразить формулой $M_xSi_yO_z \cdot nH_2O$ и $M_xAl_yO_z \cdot nH_2O$, где M = Ca, Na (реже Ba, Sr, K), в переменных соотношениях. Цеолиты довольно широко используются в практической деятельности человека.

Среди нерастворимых в воде силикатов, получаемых искусственным путём, наиболее важным является *стекло*. Состав обычного стекла можно описать формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Путём частичной замены Na, Ca или Si на другие элементы можно получить специальные стёкла, характеризующиеся особыми свойствами или цветом. Так, оксид кобальта окрашивает стекло в синий цвет, оксид марганца – в фиолетовый, оксид хрома – в изумрудно-зелёный. Стекло, содержащее в своем составе оксиды ванадия, практически нацело задерживают ультрафиолетовые лучи.

Моноксид кремния SiO может быть получен в вакууме при температуре 1100^0C – 1300^0C восстановлением SiO_2 кремнием, водородом или углеродом:

$$SiO_2 + Si = 2SiO\uparrow$$

$$SiO_2 + H_2 = SiO\uparrow + H_2O$$

$$SiO_2 + C = SiO\uparrow + CO$$

Полученный в газообразном виде монооксид быстрым охлаждением может быть переведён в твёрдое состояние – мелкодисперсный порошок коричневого цвета. В твёрдой фазе SiO представляет собой полимер состава $(SiO)_n$. Полимеризация происходит за счёт образования связи Si — Si.

Твёрдый оксид $(SiO)_n$ медленно окисляется кислородом воздуха до $(SiO_2)_n$. Легко растворяется в щелочах с образованием солей кремниевой кислоты и выделением водорода. Выше 1700^0C $(SiO)_n$ возгоняется.

4.4. Элементы подгруппы германия

Содержание Sn, Ge и Pb в литосфере различается незначительно и составляет $8 \cdot 10^{-3}$ мас.%, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ мас.% и $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, соответственно.

Германий сопутствует кремнию в силикатах, а также, в небольших количествах, содержится в бурых и каменных углях. Более богаты германием его минералы, которые представляют собой сложные основные сульфиды олова и свинца, а также германит (Cu_3GeS_4); аргиродит (Ag_8GeS_6), но они редко встречаются в природе.

Важным источником олова является кассетерит – SnO_2 (оловянный камень), а основной источник свинца – галенит – PbS (свинцовый блеск).

4.4.1. Физические и химические свойства германия, олова и свинца

Как уже отмечалось раньше, в ряду Ge – Sn – Pb отчётливо заметно усиление металлических свойств простых веществ, что отражается на их химическом поведении.

Для германия, как для неметалла, наиболее характерна высшая степень окисления +4, а для свинца – более низкая степень окисления +2, поскольку он является металлом. Для олова типичны обе степени окисления, хотя производные олова (+4) более устойчивы.

Германий и олово устойчивы к воздействию кислорода воздуха при обычных условиях, а свинец окисляется, покрываясь оксидной плёнкой, которая защищает его от дальнейшего воздействия кислорода. Простые вещества Ge и Sn устойчивы по отношению к воде, а со свинца вода постепенно снимает защитную плёнку, способствуя его разрушению. На устойчивость Pb к воде сильно влияет содержание в ней растворённого углекислого газа. Если его концентрация мала, то на поверхности металла образуется слой карбоната $PbCO_3$, практически не растворимого в воде. При высоких концентрациях CO_2 образуется $Pb(HCO_3)_2$ – гидрокарбонат свинца, хорошо растворимое соединение.

При нагревании Ge, Sn и Pb реагируют с кислородом, галогенами и серой, которые окисляют их до устойчивой степени окисления:

$$Ge + O_2 = GeO_2$$

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

$$2Pb + O_2 = 2PbO$$

$$Ge + 2Cl_2 = GeCl_4$$

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2$$

$$Ge + 2S = GeS_2$$

$$Sn + 2S = SnS_2$$

$$Pb + S = PbS$$

Непосредственно с водородом, азотом и углеродом эти элементы не взаимодействуют.

В электрохимическом ряду напряжений германий находится правее водорода, а олово и свинец непосредственно перед водородом. В силу этого, германий не реагирует с разбавленными и концентрированными минеральными кислотами- неокислителями.

Олово медленно растворяется в разбавленной, и легко в концентрированной HCl с выделением водорода:

$$Sn + 2HCl_{(разб.)} = SnCl_2 + H_2$$

$$Sn + 3HCl_{(конц.)} = H[SnCl_3] + H_2$$

Аналогично ведёт себя и свинец, однако реакция протекает только на поверхности, полному растворению металла мешает образование на его поверхности труднорастворимого хлорида $PbCl_2$.

С горячей концентрированной H_2SO_4 (> 80%) олово и свинец реагируют, окисляясь до +2, а германий до +4:

$$Sn + 3H_2SO_{4(конц.)} = Sn(HSO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Pb + 3H_2SO_{4(конц.)} = Pb(HSO_4)_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Ge + 2H_2SO_{4(конц.)} = GeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

С разбавленной азотной кислотой взаимодействуют только олово и свинец, которые при этом переходят в соответствующие нитраты Э(+2), например:

$$3Sn + 8HNO_{3(разб.)} = 3Sn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$3Pb + 8HNO_{3\ (разб.)} = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

С концентрированной HNO_3 германий взаимодействует с образованием германиевой кислоты H_2GeO_3, а олово – оловянной кислоты H_2SnO_3:

$$Ge + 4HNO_{3(конц.)} = H_2GeO_3 + H_2O + 4NO_2$$

$$Sn + 4HNO_{3(конц.)} = H_2SnO_3 + H_2O + 4NO_2$$

Свинец в концентрированной азотной кислоте пассивируется.
Германий легко реагирует с царской водкой:

$$3Ge + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[GeCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

С плавиковой кислотой Ge взаимодействует при нагревании, подобно кремнию:

$$Ge + 6HF = H_2[GeF_6] + 2H_2$$

С растворами щелочей германий реагирует только при наличии довольно сильных окислителей, например, пероксида водорода:

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]$$

Олово и свинец медленно реагируют с растворами щелочей при нагревании, окислителем в этом случае служит вода:

$$Sn + KOH + 2H_2O = K[Sn(OH)_3] + H_2$$

$$Pb + KOH + 2H_2O = K[Pb(OH)_3] + H_2$$

4.4.2. Получение германия, олова и свинца

Германий используется, в основном, для создания полупроводниковых материалов. Для этого необходимо получать его в высокочистом состоянии. Германий высокой чистоты получают термическим разложением (термолизом) летучего гидрида GeH_4, который, в свою очередь, образуется при обработке германидов раствором кислоты:

$$Mg_2Ge + 4HCl = GeH_4\uparrow + 2MgCl_2$$

Основную массу германия в промышленности получают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов. В результате обогащения германиевого сырья и проведения ряда последовательных операций соединения германия переводят в GeO_2, который затем восстанавливается водородом до Ge.

Сырьём для получения *олова* является касситерит SnO_2, содержащий примеси Cu, Zn, Pb, As и др. Олово получают восстановлением предварительно обогащённого касситерита углём при нагревании:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$$

Источником промышленного получения *свинца* служат его сульфидные руды (PbS), которые содержат примеси меди и благородных металлов. Руду измельчают, обогащают, подвергают окислительной термической обработке, при которой сульфид переходит в оксид свинца (+2):

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

Затем оксид свинца восстанавливается коксом до металла при 1500^0C:

$$PbO + C = Pb + CO$$

4.4.3. Водородные соединения германия, олова и свинца

Подобно углероду и кремнию, германий и олово в водородных соединениях образуют цепочки из своих атомов. Однако, способность к образованию гомоатомных связей снижается от германия к свинцу. Для *германоводородов* получен и изучен гомологический ряд Ge_nH_{2n+2} вплоть до декагермана $Ge_{10}H_{22}$. Для олова известны SnH_4 (*станнан*) и Sn_2H_6 (*дистаннан*). Водородные соединения $ЭH_4$ хорошо изучены (кроме PbH_4). В ряду SiH_4 (*силан*) – GeH_4 (*герман*) – SnH_4 (*станнан*) – PbH_4 (*плюмбан*) устойчивость соединений снижается.

Все гидриды элементов подгруппы германия получают при разложении кислотами их соединений с активными металлами:

$$Mg_2Э + 4HCl = 2MgCl_2 + ЭH_4$$

Гидриды германия и олова, подобно силану, являются сильными восстановителями. Водой водородные соединения быстро разлагаются. Этот процесс является окислительно-восстановительным:

$$GeH_4 + 6H_2O = H_2[Ge(OH)_6] + 4H_2$$

4.4.4. Кислородные соединения германия, олова и свинца

Для всех элементов подгруппы германия известны *оксиды* типов ЭО и $ЭO_2$. *Диоксиды* германия и олова $ЭO_2$ образуются при нагревании на воздухе простых веществ:

$$Ge + O_2 = GeO_2$$

$$Sn + O_2 = SnO_2$$

Диоксид свинца можно получить только косвенным путем, например, при взаимодействии *сурика,* Pb_3O_4, с азотной кислотой, или действием сильных окислителей на соли Pb (+2):

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2H_2O = PbO_2\downarrow + 2CH_3COOH + 2HCl$$

Диоксиды, $ЭO_2$ – твёрдые вещества, химически малоактивные. Они не реагируют с водой, а также растворами кислот и щелочей.

В ряду $GeO_2 – SnO_2 – PbO_2$ несколько усиливаются основные свойства.

Диоксид германия, GeO_2, амфотерен с преобладанием кислотных свойств. Его амфотерность подтверждается наличием двух рядов производных: германатов – солей, где Ge(+4) выступает в составе анионов, типа K_2GeO_3 и K_4GeO_4, получаемых при твёрдофазном синтезе, или гексагидроксогерманатов $K_2[Ge(OH)_6]$, получаемых при взаимодействии GeO_2 с горячими растворами щелочей, а также солей типа $GeCl_4$, где Ge(+4) – катион.

Амфотерность присуща и *оксиду олова* (+4), *SnO_2*. При очень продолжительном нагревании в концентрированной H_2SO_4 образуется соль $Sn(SO_4)_2$:

$$SnO_2 + 2H_2SO_{4(конц.)} \xrightarrow{t} Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии SnO_2 с горячими растворами щелочей образуются гидроксокомплексы:

$$SnO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4]$$

Диоксид олова при сплавлении реагирует и со щелочами, образуя соли – *станнаты*:

$$SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$$

Диоксид свинца, PbO_2, взаимодействует с расплавами щелочей, а также с расплавами основных оксидов, образуя соли – *плюмбаты*, что свидетельствует о наличии у него кислотных свойств:

$$PbO_2 + 2NaOH = Na_2PbO_3 + H_2O$$

$$2CaO + PbO_2 = Ca_2PbO_4$$

Подобно SnO_2, оксид свинца (+4) в горячих растворах щелочей также образует гидроксокомплексы.

Существование солей, где Pb(+4) является катионом, подтверждает наличие основных свойств у диоксида свинца. К таким солям относятся, например, сульфат свинца (+4) ($Pb(SO_4)_2$), и ацетат свинца (+4) ($Pb(CH_3COO)_4$).

Производные Pb(+4), в том числе PbO_2, являются сильными окислителями. Так, соли Mn(+2) под его воздействием переводятся в марганцевую кислоту:

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 2HMnO_4 + 5PbSO_4 + 2H_2O$$

Гидрат оксида германия (+4) и его аналогов в индивидуальном состоянии выделить практически невозможно. Их получают обычно косвенным путём, например, гидролизом соответствующих солей. При этом образуются коллоидные растворы *гидроксидов* германия и олова (белого цвета), которые превращаются при стоянии в студенистые осадки с переменным и неопределённым составом $ЭO_2 \cdot nH_2O$.

Гидрат оксида олова (+4) – оловянная кислота существует в виде двух форм: *α-оловянная кислота* ($SnO_2 \cdot nH_2O$, где n = 1–2) и *β-оловянная кислота* ($SnO_2 \cdot nH_2O$, где $n < 1$).

В результате гидролиза галогенидов олова (+4) – $SnCl_4$, образуется α-оловянная кислота, которая выделяется в виде объёмного белого осадка, обладающего высокой реакционной способностью. Она легко взаимодействует с кислотами и щелочами. При стоянии α-форма «стареет», теряет часть воды, переходя в химически инертную

β-оловянную кислоту. Развитие процесса старения приводит к получению гидратированного оксида олова (+4), $SnO_2 \cdot nH_2O$.

Оксиды германия (+2), *олова* (+2) *и свинца* (+2) – *моноксиды* - твёрдые вещества, причем GeO отличается невысокой устойчивостью. При нагревании GeO диспропорционирует:

$$2GeO = GeO_2 + Ge$$

Моноксиды германия и олова, GeO и SnO, получают только косвенным путём: GeO, например, нагреванием смеси германия и диоксида германия:

$$GeO_2 + Ge = 2GeO$$

Оксид олова (+2) образуется при дегидратации в инертной атмосфере соединений $Sn(OH)_2$ или $Na[Sn(OH)_3]$:

$$Sn(OH)_2 = H_2O + SnO$$

Моноксид PbO, желтовато-красного цвета, как упоминалось выше, образуется при горении металлического свинца в кислороде.

Оксиды ЭО амфотерны, причём от GeO к PbO происходит усиление основных свойств. Все они реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей:

$$ЭО + 2HCl = ЭCl_2 + H_2O$$

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

Гидроксиды $Э(OH)_2$ получают косвенным путём, например взаимодействием соответствующих солей с растворами щелочей.

Гидроксид германия (+2), $Ge(OH)_2$ – белое неустойчивое соединение, образующееся при гидролизе дигалогенидов германия.

Гидроксид олова (+2), $Sn(OH)_2$ – белый осадок, который выпадает при действии соды или разбавленных щелочей на соли олова (+2).

Гидроксид свинца (+2), $Pb(OH)_2$, - белый осадок, который выпадает при взаимодействии растворимых солей свинца (+2) с растворами щелочей.

Все гидроксиды $Э(OH)_2$ амфотерны и взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами, причем в ряду $Ge(OH)_2$ - $Sn(OH)_2$ - $Pb(OH)_2$ основные свойства усиливаются:

$$Э(OH)_2 + 2HCl = ЭCl_2 + 2H_2O$$

$$Э(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Э(OH)_4]$$

Производные низших степеней окисления, *германиты* и *станниты*, являются очень сильными восстановителями, поскольку у них наиболее устойчива степень окисления +4, например:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

Для *плюмбитов (+2)* восстановительные свойства менее характерны, так как у свинца степень окисления +2 наиболее устойчива.

Кроме моно- и диоксида свинец образует так называемые двойные (или *смешанные) оксиды* составов Pb_2O_3 и Pb_3O_4. Они содержат свинец в степени окисления +2 и +4.

Оксид Pb_3O_4 ($Pb_2^{+2}Pb^{+4}O_4$) – «*свинцовый сурик*» – кристаллическое вещество красно-оранжевого цвета. Получают его нагреванием PbO на воздухе при 400 – 500^0C:

$$6PbO + O_2 \xrightarrow{t} 2Pb_3O_4$$

Оксид Pb_2O_3 ($Pb^{+2}Pb^{+4}O_3$) может быть получен из PbO при температуре 580 – 620^0C:

$$4PbO + O_2 \xrightarrow{t} 2Pb_2O_3$$

Оба двойных оксида нерастворимы в воде. Под воздействием азотной кислоты оба соединения переходят в оксид PbO_2 и соль Pb^{2+}:

$$Pb_2O_3 + 2HNO_3 = PbO_2 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

4.4.5. Галогениды германия, олова и свинца

Для элементов подгруппы германия характерны галогениды $ЭГ_4$, но Pb(+4) не образует бромидов и иодидов. Большинство галогенидов по своим физическим свойствам похожи на соединения кремния и углерода и являются, преимущественно, ковалентными соединениями. Среди них встречаются и газы (GeF_4), и жидкости ($SnCl_4$), и молекулярные кристаллы с невысокими температурами плавления ($GeBr_4$.) Лишь PbF_4 и отчасти SnF_4 по своим свойствам напоминают традиционные соли.

Наиболее характерными для тетрагалогенидов являются реакции присоединения, многие из которых приводят к получению разнообразных комплексных соединений. Очень устойчивыми, например, являются кислоты типа $H_2[ЭГ_6]$, а также соли, производные от них.

Соединения составов $ЭГ_2$ обычно проявляют свойства солей. Это кристаллические вещества, с достаточно высокими температурами плавления.

4.5. Применение

Углерод в виде графита широко применяется в технике и промышленности. Жаропрочность и химическая инертность делают его незаменимым материалом для изготовления огнеупорных изделий, а также химически стойких труб и аппаратов. В электротехнической промышленности из него делают электроды, гальванические элементы, контакты электрических машин, нагреватели для электропечей. Очень чистый графит применяют в ядерных реакторах.

Каменный уголь применяется в качестве топлива. Его перерабатывают в кокс, который содержит меньше примесей, чем уголь. Кокс является хорошим восстановителем, его используют в металлургической промышленности.

Высокая твёрдость алмазов позволяет использовать их для изготовления бурового и режущего инструментов, обработки камней, металлов, твёрдых материалов. Алмазные свёрла применяют для сверления бетонных плит.

Смесь CO и H_2, называемая водяной газ и имеющая более высокую теплотворную способность, чем моноксид углерода, в промышленности используется как топливо.

Углеродный метод определения возраста археологических находок основан на исследовании содержания радиоактивного углерода в органических остатках. Под воздействием космического излучения в атмосфере образуются нейтроны, которые, замедляясь до тепловых энергий, взаимодействуют с азотом воздуха, образуя радиоактивный изотоп углерода ^{14}C, период полураспада которого равен 5570 ± 30 лет.

По содержанию ^{14}C в растительных и животных останках можно судить об их возрасте. Когда организм умирает, то прекращается прямой или косвенный обмен углеродом между ним и атмосферой, количество атомов радиоактивного углерода не восполняется и происходит лишь их распад. Измеряя удельную активность углерода в исследуемом образце, взятом у некоторого объекта, вызывающего исторический интерес, можно установить, в пределах точности метода ± 400 лет, когда этот объект умер.

Кремний применяется как материал для изготовления полупроводниковых приборов (транзисторы, силовые выпрямители тока, солнечные фотоэлементы, используемые в космических кораблях, и т. д.). В металлургии кремний используется для удаления, растворенного в расплавленных металлах кислорода (раскисления). Кремний является составной частью большого числа сплавов железа и цветных металлов. Значительное количество кремния используется для синтеза кремнийорганических соединений и силицидов. Кремнезем и многие силикаты (глины, полевые шпаты, и т. д.) перерабатываются стекольной, цементной, керамической, электротехнической и другими отраслями промышленности.

Многие силициды, в основном металлоподобные и ковалентные, отличаются высокой жаростойкостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью, что определяет области их практического применения. Так, например, силициды $CrSi_2$, $ReSi_2$ применяются как жаростойкие и кислотоупорные материалы, Zr_5Si_3 – огнеупорный материал. Силициды Fe, Mn, W, V и других металлов используются в металлургии при получении легированных сталей и сплавов. Бориды и карбид кремния используются для получения специальных огнеупоров и абразивных материалов.

Частично обезвоженная студнеобразная кремниевая кислота представляет собой белую твёрдую очень пористую массу, называемую силикагелем. Благодаря сильно развитой поверхности силикагель является прекрасным адсорбентом, энергично поглощает воду, масла, эфиры и т.д. Он может быть катализатором или носителем каталитически активного вещества.

Металлический германий сверхвысокой чистоты имеет стратегическое значение в производстве оптических элементов инфракрасной оптики, которые используются в устройствах и системах пассивного тепловидения, в военных системах инфракрасного наведения, в приборах ночного видения, в противопожарных системах. Германий также используется в ИК-спектроскопии в оптических приборах с высокочувствительными ИК-датчиками.

В качестве полупроводника германий применяется в диодах и триодах, которые используются в радиоприемниках, телевизорах и в разнообразной измерительной аппаратуре. Кроме того, германий широко применяется в ядерной физике в качестве материала для детекторов γ-излучения.

Олово применяется в различных отраслях промышленности в основном в составе сплавов. Самый известный из них бронза – сплав олова и меди. Сплавы олова со свинцом, висмутом или кадмием, получили названия припоев. Такие сплавы обладают высокой прочностью и легко плавятся, поэтому их широко применяют при соединении деталей. Олово имеет антикоррозионные свойства, его применяют для прокатки фольги, и производства труб. Соли олова используют в текстильной промышленности.

Благодаря своей высокой коррозионной стойкости свинец находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Его используют в производстве аккумуляторов и антикоррозионных оболочек кабелей. Важными областями применения свинца являются химическая и металлургическая промышленности, где его используют для изготовления трубопроводов и различной аппаратуры, работающей в контакте с агрессивными средами, а также для изготовления нерастворимых анодов, используемых при электролизе цинка, меди и др.Свинец широко применяют для производства различных сплавов на основе меди, антифрикционных сплавов, припоев различных композиций, легкоплавких типографских сплавов и др.

4.6. Вопросы и задачи

1. Какие валентности и степени окисления имеют элементы 14-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 14-й группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 14-й группы.
2. Составьте уравнения реакций методом электронно-ионного баланса:
   а) $C + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   б) $Si + HNO_3 + HF \rightarrow$
   в) $Si + NaOH + H_2O \rightarrow$
   г) $Ge + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   д) $Sn + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$
   е) $Sn + H_2SO_{4(20\%.)} \rightarrow$
   ж) $Pb + NaOH + H_2O \rightarrow$
   з) $PbO_2 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow$
3. Напишите выражения для констант равновесия реакций из задания 3. Вычислите разности стандартных электродных потенциалов.
4. Объясните, почему свинец, находящийся в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, не растворяется в соляной кислоте. Растворится ли свинец а) в серной кислоте; б) в разбавленной азотной кислоте; б) в концентрированной азотной кислоте? Ответ поясните.
5. Сравните устойчивость водородных соединений элементов 14 группы. Ответ обоснуйте.
6. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет оксид углерода (+2)? Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.
7. К какому классу соединений можно отнести продукты реакций CO с Fe, Co, Ni? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
8. Оксид углерода (+4) растворяется в воде. Напишите уравнения всех возможных реакций, протекающих в полученном растворе. Возможно ли протекание таких реакций в природе?
9. Сравните кислотно-основные свойства оксидов в ряду $GeO_2 – SnO_2 – PbO_2$. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить оловянную кислоту из олова.
11. Сравните кислотно-основные свойства оксидов в ряду GeO – SnO – PbO и их гидроксидов. Ответ подтвердите уравнениями соответствующих реакций.
12. Предложите способ получения тригидроксостанната (+2) натрия из олова (в несколько стадий). Составьте уравнения соответствующих реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
13. Предложите способ получения ортокремниевой кислоты из кремния (в несколько стадий). Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
14. Предложите способ получения свинца из Pb_3O_4 (в несколько стадий). Составьте уравнения соответствующих реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.

15. Предложите способ получения гидроксида германия (+4) из германия (в несколько стадий). Составьте соответствующие уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
16. Какая реакция протекает в свинцовом аккумуляторе? Напишите уравнение этой реакции. Используя термодинамические данные, рассчитайте, какое напряжение в аккумуляторе можно получить за счет ее протекания.
17. Пищевую соду $NaHCO_3$ прокалили при температуре выше 150^0C. Напишите уравнение этой реакции. Напишите выражение константы рановесия. Рассчитайте константу равновесия при 150^0C. При какой температуре начинается процесс разложения $NaHCO_3$ на воздухе, при парциальном давление CO_2 0,03 атм.?
18. Рассчитайте энтальпию процесса диссоциации угольной кислоты по первой ступени, если:
    $K_1(H_2CO_3) = 3{,}43\cdot10^{-7}$, при $t_1 = 10^0$C;
    $K_1(H_2CO_3) = 4{,}71\cdot10^{-7}$, при $t_2 = 30^0$C.
19. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,05 М раствора нитрата свинца.
20. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 200 мл 0,01 М раствора K_2CO_3 и 400 мл 0,05 М раствора $KHCO_3$.
21. При растворении сурика Pb_3O_4 в концентрированной азотной кислоте выпал осадок, а в полученном растворе были обнаружены нитрат-ионы и ионы Pb^{2+}. Составьте уравнение реакции с помощью метода электронно-ионного баланса.
22. Карбонат цинка растворили в соляной кислоте. Выделившийся бесцветный газ пропустили через известковую воду. При этом сначала наблюдали образование осадка, а затем его растворение. К раствору добавили разбавленную серную кислоту и наблюдали образование осадка и выделение газа. Напишите соответствующие уравнения реакций, укажите условия их протекания. Назовите получающиеся вещества.
23. Осуществите превращения:
    а) $CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KHCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CO_2$;
    б) $Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow SrCO_3$;
    в) $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow H_2[SiF_6]$;
    г) $Ca_2Ge \rightarrow GeH_4 \rightarrow Ge \rightarrow GeO_2 \rightarrow GeO \rightarrow Ge(OH)_4$;
    д) $Ge \rightarrow GeBr_4 \rightarrow Ge(OH)_4 \rightarrow Cs_2[Ge(OH)_6]$;
    е) $SnO_2 \rightarrow Sn \rightarrow Na[Sn(OH)_3] \rightarrow SnCl_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow SnO$;
    ж) $Sn \rightarrow Sn(NO_3)_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow K[Sn(OH)_3] \rightarrow K_2[Sn(OH)_6]$;
    з) $Pb \rightarrow Pb(HSO_4)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow PbO \rightarrow H_2[PbCl_4]$;
    и) $PbS \rightarrow PbO \rightarrow Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4]$.

    Укажите условия протекания реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.

5. Химия элементов 13-й группы

5.1. Общая характеристика

В 13-ю группу периодической системы входят бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl). Атомы этих элементов имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня ns^2np^1.

Элементы 13-й группы проявляют степени окисления +3 и, реже, +1. С увеличением порядкового номера элемента участие ns^2–электронов в образовании связей уменьшается. Особенно инертна $6s^2$ электронная пара, поэтому для таллия, в отличие от других элементов этой группы, более характерна степень окисления +1, а степень окисления +3 менее устойчива.

Металлические свойства элементов 13-й группы выражены сильнее, чем у элементов 14-й группы и с ростом порядкового номера усиливаются. От бора к таллию радиус атома возрастает, энергия ионизации имеет тенденцию к понижению (табл. 5.1), поэтому металлические свойства усиливаются.

5.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Бор – единственный неметалл в 13-й группе. Алюминий, галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые мягкие металлы. Свойства простых веществ приведены в табл. 5.2.

Металлы 13-й группы легко растворяются в кислотах, так как $E^0(M^{3+}/M) < 0$. Их оксиды M_2O_3 и гидроксиды $M(OH)_3$ обладают амфотерными свойствами. Исключение составляет $Tl(OH)_3$, проявляющий основные свойства.

Таблица 5.1

Некоторые характеристики элементов 13-й группы

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
Электронная конфигурация	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Ковалентный радиус, нм	0,085	0,126	0,124	0,142	0,144
Ионный радиус, нм	0,011 (+3)	0,053 (+3)	0,061 (+3)	0,080 (+3)	0,088 (+3) 0,150 (+1)
Энергия ионизации I_I, эВ	8,30	5,99	6,00	5,79	6,11
Электроотрицательность	2,01	1,6	1,8	1, 8	2,0
Степень окисления	–3, 0, +3	0, (+1), +3	0, (+1), +3	0, (+1), +3	0, +1, +3

5.1.2. Водородные соединения (гидриды)

Гидриды элементов 13-й группы относятся к соединениям с ковалентным типом связи, причём связь М—Н поляризована следующим образом $M^{\delta+}$—$H^{\delta-}$ поскольку водород обладает несколько большей электроотрицательностью (2,1).

В отличие от гидридов бора, гидриды Al, Ga, In, Tl имеют полимерное строение $(MH_3)_n$, и поэтому в обычных условиях они представляют собой твёрдые вещества.

Прочность связи М—Н в гидридах убывает в ряду B – Al – Ga – In – Tl из-за увеличения размера атома, и поэтому их устойчивость уменьшается. Гидриды довольно легко разлагаются с отщеплением водорода. Температура разложения падает в этом ряду гидридов. Так, гидриды индия и таллия начинают разлагаться даже при комнатной температуре, а для разложения гидридов других элементов этой группы требуется нагревание.

Таблица 5.2

Свойства простых веществ

Свойство	B	Al	Ga	In	Tl
$T_{пл.}$, ^0C	2075	660	29,78	156,4	304
$T_{кип.}$, ^0C	3700	2500	2205	2024	1475
Плотность, г/см^3	2,46	2,67	5,097	7,31	11,8
Стандартные электродный потенциал, В $E^0(Э^{3+}/Э)$ $E^0(Э^{+}/Э)$	 – –	 –1,66 –	 –0,55 –0,2	 –0,34 –0,14	 0,74 –0,34

5.1.3. Кислородные соединения

В ряду B – Al – Ga – In – Tl у оксидов и гидроксидов возрастают основные свойства, но меняются они немонотонно:

H_3BO_3	$Al(OH)_3$	$Ga(OH)_3$	$In(OH)_3$	$Tl(OH)_3$
Слабая кислота	Амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств	Амфотерный гидроксид с одинаковыми основными и кислотными свойствами	Амфотерный гидроксид с преобладанием основных свойств	Слабое основание

5.2. Бор

Содержание бора в земной коре $5 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Он встречается в природе преимущественно в виде кислородных соединений – боратов – производных борной кислоты. Наиболее известные минералы – гидроборацит ($CaMgB_6O_8(OH)_5 \cdot 3H_2O$), колеманит ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$), инвоит ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 11H_2O$).

5.2.1. Физические и химические свойства бора

Бор является неметаллом, причём по своим индивидуальным химическим и физическим свойствам, а также по свойствам соединений более близок не к алюминию, а к кремнию, который в периодической системе расположен по диагонали от него (правило диагонального сходства).

Действительно, много общего имеет химия кислородных соединений B и Si: их оксиды и гидроксиды проявляют кислотные свойства; их гидриды неустойчивы; эти элементы склонны к образованию многочисленных полимерных структур; с переходными металлами бор и кремний образуют металлоподобные фазы внедрения.

Неметаллическая природа бора во многом обусловлена большой прочностью связи между валентными электронами и атомным ядром. Ковалентный радиус бора очень мал (0,085 нм), а его первая энергия ионизации гораздо выше соответствующих величин для других элементов группы (табл. 5.1). Следствием высокой прочности связи электронов с ядром является наличие у бора полупроводниковых свойств, а также образование ковалентных связей в его соединениях с неметаллами.

Бор имеет несколько аллотропных модификаций, две из которых кристаллические – ромбическая (α) и тетрагональная (β), и одна аморфная. Кристаллический бор представляет собой порошок чёрного цвета. Он тугоплавок (табл. 5.2), а по твёрдости уступает только алмазу.

Все аллотропные модификации бора, подобно кремнию, химически неактивны. При обычных условиях бор окисляется только фтором:

$$2B + 3F_2 = 2BF_3$$

При высокой температуре бор окисляется и другими галогенами, а также кислородом и азотом:

$$2B + 3Г_2 = 2BГ_3$$

$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$$

$$2B + N_2 = 2BN$$

На практике тригалогениды бора можно получить следующим образом:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 = 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$6CaF_2 + Na_2B_4O_7 + 8H_2SO_4 = 4BF_3\uparrow + 6CaSO_4 + 2NaHSO_4 + 7H_2O$$

$$BF_3 + AlBr_3 = BBr_3 + AlF_3$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$$

Тригалогениды бора $BГ_3$ – молекулярные вещества с прочными ковалентными связями, имеют пространственные структуры плоских треугольников (в соответствии с правилом Гиллеспи). С увеличением молярной массы температуры плавления и кипения галогенидов бора возрастают: BF_3– газ, BCl_3 и BBr_3 – жидкости, BI_3 – твёрдое вещество. Все они гидролизуются с образованием двух кислот:

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$$

Гидролиз трифторида приводит к образованию сильной одноосновной *тетрафтороборной кислоты* HBF_4:

$$4BF_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HBF_4$$

Образование тетрафтороборной кислоты свидетельствует о склонности тригалогенидов к реакциям присоединения, идущим по донорно-акцепторному механизму, благодаря наличию вакансии на *2p*-орбитали у атома бора.

Бор может восстанавливать неметаллы из их оксидов при нагревании:

$$4B + 3SiO_2 = 2B_2O_3 + 3Si$$

$$2B + 3H_2O = B_2O_3 + 3H_2$$

Разбавленные кислоты-неокислители даже в кипящем состоянии не действуют на бор, но он медленно реагирует с кислотами-окислителями, такими как азотная и концентрированная серная кислоты, а также царская водка, окисляясь до *борной* кислоты:

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$$

Реакция бора с кипящей щёлочью приводит к его постепенному растворению и образованию *бората*, причём кристаллический бор реагирует гораздо медленнее, чем аморфный:

$$2B + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 3H_2$$

Реакция бора с расплавом щелочи в присутствии окислителя идет гораздо быстрее:

$$2B + 2NaOH_{(расплав)} + NaClO_3 = 2NaBO_2 + NaCl + H_2O$$

При сплавлении бор реагирует с большинством металлов, образуя бориды. Исключение составляют металлы подгруппы цинка, а также индий, таллий, олово, свинец и висмут:

$$3Mg + 2B = Mg_3B_2$$

Наибольшее число соединений бор образует с переходными металлами. Многие из них являются металлоподобными соединениями, которые представляют собой так называемые фазы внедрения.

Большинство *боридов* переходных металлов – это нестехиометрические фазы. По своему строению они разделяются на группы. Бориды первой группы содержат больше металла, чем бора (Me_4B, Me_3B, Me_3B_2 и т. д.), в них сохраняется кристаллическая структура металла, а атомы бора располагаются в её пустотах. В боридах второй группы количество бора превышает количество металла (MeB_2, Me_2B_5, MeB_4, и т. д.). Эти соединения имеют структуру кристаллического бора и в её пустотах находятся атомы металла.

5.2.2. Получение бора

Бор получают при термическом разложении *диборана,* или при пиролизе летучих BI_3или BBr_3 на раскалённой до 1000 – 1200^0C танталовой проволоке в присутствии водорода:

$$B_2H_6 = 2B + 3H_2$$

$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$$

Аморфный бор, имеющий вид чёрного порошка, чаще всего получают методом металлотермии, например, по реакциям:

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

$$2BCl_3 + 3Zn = 3ZnCl_2 + 2B$$

5.2.3. Водородные соединения бора

Водородные соединения бора (*бораны*), подобно углеводородам, довольно многочисленны. Они образуют ряд насыщенных (предельных) боранов B_nH_{2n+2} и ряд ненасыщенных (непредельных) боранов B_nH_{2n}. Низший боран имеет состав B_2H_6, а высшие бораны, известные к настоящему времени – $B_{18}H_{22}$ и $B_{20}H_{26}$.

Бораны получают действием кислот или воды на сплав магния и бора, содержащий борид магния, MgB_2:

$$MgB_2 + 2Mg + 6HCl = 3MgCl_2 + B_2H_6$$

Так образуется не только *диборан*, но и бораны других составов, разделение которых является трудной задачей.

В промышленности B_2H_6 синтезируют восстановлением трифторида бора твёрдым гидридом натрия при 180^0C:

$$2BF_{3(г)} + 6NaH_{(тв.)} = B_2H_{6(г)} + 6NaF_{(тв.)}$$

С увеличением числа атомов в молекуле закономерно растут температуры плавления и кипения боранов. В обычных условиях низшие бораны представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости, а высшие – твёрдые вещества. Все они обладают неприятным запахом и ядовиты.

Структуру молекул простейших боранов описывают с помощью модели трёхцентровой связи. Трёхцентровая связь возникает вследствие перекрывания 1s-орбитали водорода с sp^3-гибридными орбиталями бора (рис. 5.1).

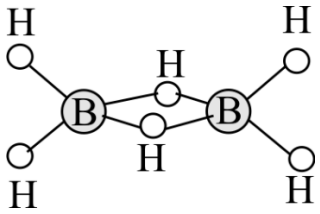


Рис. 5.1. Структурная формула диборана

По свойствам бораны сходны с силанами, они разлагаются водой с выделением водорода:

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Бораны самовозгораются на воздухе и сгорают с выделением большого количества энергии, что позволяет их использовать в качестве ракетного топлива:

$$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O + 2025\ кДж$$

Важным представителем водородных соединений являются боргидридные комплексы (*тетрагидридобораты*), например, $Na[BH_4]$. Формально ион $[BH_4]^-$ можно рассматривать как продукт присоединения гидрид-иона H^- к электроннодефицитному атому бора (имеющему пустую *2p*-орбиталь) за счёт донорно-акцепторного механизма образования связи.

Тетрагидридобораты широко используются как восстановители в органических и неорганических синтезах, а также как катализаторы в реакциях полимеризации.

Процессы получения гидридоборатов проводят в неводных средах:

$$2LiH + B_2H_6 = 2Li[BH_4]$$

5.2.4. Кислородные соединения бора

Оксид бора, B_2O_3, представляет собой стекловидное вещество, медленно переходящее в кристаллическое состояние. Он реагирует с водой с образованием ортоборной кислоты:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

Ортоборная кислота, H_3BO_3 – белое кристаллическое вещество, имеющее слоистое строение. Молекулы H_3BO_3 связаны в плоские слои за счёт водородных связей.

Кислота при нагревании подвергается дегидратации, переходя в мета- и тетраборную кислоту, а затем в B_2O_3, причём процесс дегидратации обратим:

$$H_3BO_3 \rightleftarrows HBO_2 \rightleftarrows H_2B_4O_7 \rightleftarrows B_2O_3$$

Растворимость H_3BO_3 в воде невелика, но с повышением температуры заметно возрастает: при 0^0C $\omega(H_3BO_3) = 2{,}6\%$, а при 100^0C $\omega(H_3BO_3) = 28{,}1\%$.

Ортоборная кислота относится к очень слабым кислотам, константа диссоциации равна $5{,}42\cdot10^{-10}$. В отличие от других кислот, кислотные свойства H_3BO_3 обусловлены не отщеплением иона H^+, а присоединением гидроксид-иона, OH^-, из воды:

$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+$$

Тетраборная кислота $H_2B_4O_7$ – тоже слабая, причём константы диссоциации по первой и второй ступеням различаются незначительно ($K_1 = 2\cdot10^{-4}$, $K_2 = 2\cdot10^{-5}$).

При нейтрализации H_3BO_3 раствором щёлочи образуются комплексные ионы – *тетрагидроксобораты*:

$$H_3BO_3 + NaOH = Na[B(OH)_4]$$

При избытке щёлочи в растворе получаются тетрабораты, которые кристаллизуются из растворов в виде кристаллгидратов:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$$

Тетрабораты можно получить и в результате твёрдофазной реакции:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

или

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6H_2O + CO_2$$

Ортобораты (соли H_3BO_3) и *метабораты* (соли HBO_2) можно получить только в твёрдофазных реакциях, например, при сплавлении оксидов бора и металла:

$$B_2O_3 + 3Li_2O = 2Li_3BO_3$$

$$B_2O_3 + Li_2O = 2LiBO_2$$

Из приведенных реакций видно, что состав бората (орто- или мета-) зависит от мольного соотношения оксидов.

Орто- и метабораты в воде сильно гидролизуются, поскольку H_3BO_3 является очень слабой кислотой:

$$Na_3BO_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3NaOH + H_3BO_3$$

Тетрабораты в водных растворах также гидролизованы в значительной степени, причём продуктом гидролиза тоже является борная кислота:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

Среди боратов большое практическое значение имеет бура, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (декагидрат тетрабората натрия). Её можно использовать для анализа минералов в полевых условиях.

Суть метода состоит в получении так называемых «перлов буры». На колечко, сделанное из неактивного металла, например, платины, помещают порошок изучаемого минерала и буры, а затем сплавляют их в пламени обычной горелки. При сплавлении происходит реакция, приводящая к образованию двойных оксидов, называемых часто боратами. Например: $CoO \cdot B_2O_3$ ($Co(BO_2)_2$):

$$CoO + Na_2B_4O_7 = Co(BO_2)_2 + 2NaBO_2$$

Бораты застывают в виде характерно окрашенных стекловидных капелек – перлов. Перлы кобальта имеют синюю окраску, а хрома, никеля, железа – зелёную.

5.3. Алюминий

По распространённости алюминий занимает четвёртое место после кислорода, водорода и кремния, причём основная его масса сосредоточена в алюмосиликатах.

Алюмосиликаты рассматривают как силикаты, в которых кремний Si(+4) частично замещён на алюминий Al(+3). Основой структуры алюмосиликатов является кварц SiO_2 (кристаллохимическая формула Si_4O_8). При частичной замене Si(+4) на Al(+3) создаётся избыточный отрицательный заряд, например, $[AlSi_3O_8]^-$ или $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$, который компенсируется катионом. Из алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты, слюды, каолин, цеолиты.

Наиболее известными представителями группы полевых шпатов являются минералы ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$ и анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

Из минералов группы слюды наиболее распространён мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$.

Каолин является продуктом разрушения горных пород. Он представляет собой глинистую массу довольно сложного состава. Наиболее распространённый минерал группы каолинов – каолинит – описывается формулой $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Большой интерес представляют собой цеолиты. Их состав выражается формулой $M_xЭ_yO_{2y}\cdot nH_2O$, где М – кальций или натрий, реже барий, стронций, калий; Э – кремний или алюминий в переменном соотношении. В кристаллах цеолитов есть большие пустоты, в которые внедрены молекулы воды и катионы, компенсирующие заряд алюмосиликатных ионов.

Содержание воды в цеолитах может меняться в довольно широких пределах в зависимости от условий. С увеличением парциального давления водяного пара в окружающей среде возрастает и содержание воды в цеолите и наоборот.

При осторожном нагревании цеолита вода из пустот постепенно удаляется, но кристаллическая структура его не разрушается. Пустоты в цеолите могут заполняться не только молекулами H_2O, но и другими молекулами, например, H_2, O_2, N_2, NH_3. Помимо этого, катионы, располагающиеся в пустотах, могут также замещаться, что используется при создании ионообменников, применяемых для очистки воды и других жидкостей. Если в цеолиты внедрить катионы переходных металлов, то их можно использовать как катализаторы.

В промышленности цеолиты получают искусственно. Они обладают сквозными пустотами с диаметром от 3 до 13Å. Такие цеолиты, используют как молекулярные сита: они поглощают только те молекулы, которые могут войти в эти пустоты. Например, если размер пустоты 3,5Å, то такой цеолит может поглотить молекулы H_2, O_2, N_2, но более крупные по размеру молекулы, например, CH_4, Ar, не войдут в эти отверстия. Молекулярные сита используют для разделения смесей углеводородов, очистки газов, жидкостей.

5.3.1. Физические и химические свойства алюминия

При переходе от бора к алюминию происходит увеличение атомного радиуса и уменьшение энергии ионизации, а, следовательно, усиливаются металлические свойства (табл. 5.1, стр.115).

Алюминий – металл серебристого цвета, мягкий, лёгкий и легкоплавкий ($T_{пл.}$ = 660,4^{0}C). Кристаллическая структура Al при обычном давлении – кубическая, с плотнейшей упаковкой атомов.

Алюминий химически активен и на воздухе покрывается оксидной плёнкой состава Al_2O_3, обладающей очень хорошим сцеплением с металлической поверхностью и высокой прочностью. Она защищает металл от химического воздействия, и поэтому большинство реакций с участием металлического алюминия проходит со скрытым (латентным) периодом, необходимым для разрушения плёнки или для диффузии реагентов через неё. Прочность оксида такова, что, например, гранулированный алюминий не сплавляется в слиток даже при нагреве до 1200^{0}C, так как каждая капля расплава окружена плотной плёнкой оксида.

В мелкораздробленном состоянии («пудра») и при высокой температуре Al сгорает в чистом кислороде с выделением большого количества теплоты:

$$2Al + 1{,}5O_2 = Al_2O_3 + 1676\ кДж$$

При нагревании алюминий реагирует с серой:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

Со фтором, хлором и бромом Al взаимодействует в обычных условиях, а с иодом – при нагревании или в присутствии катализатора (H_2O). Продуктами реакций являются тригалогениды алюминия $AlГ_3$. При сильном нагревании Al (~ 800^0C) реагирует с азотом, образуя нитрид:

$$N_2 + 2Al = 2AlN$$

Алюминий обладает сильными восстановительными свойствами. Широко используется способность порошкового алюминия к восстановлению металлов из их оксидов – «алюмотермия». Подобные реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты и повышением температуры до 1200 – 3000^0C. Методом алюмотермии можно получить из оксидов такие металлы как железо, марганец, хром, ванадий и вольфрам, например:

$$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$$

В соответствии со своим положением в ряду стандартных электродных потенциалов $E^0(Al^{3+}/Al) = –1{,}663$ В) алюминий должен реагировать с водой:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

Однако на практике эта реакция не идёт из-за наличия защитной оксидной плёнки. Лишённый защитного слоя (например, методом амальгамирования) алюминий легко взаимодействует с водой.

При обычных условиях алюминий легко реагирует с растворами кислот и щелочей:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

$$2Al + 2KOH + 6H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2$$

Важным свойством алюминия является его инертность по отношению к концентрированным кислотам-окислителям HNO_3 и H_2SO_4 на холоду. Она объясняется тем, что подобные кислородосодержащие вещества увеличивают толщину и прочность оксидной плёнки и усиливают склонность алюминия к пассивации.

Металлический алюминий при высоких температурах образует сплавы с большинством известных металлов и неметаллами (например, Si). Многие сплавы на основе алюминия, например, дюралюминий, силумин, алюминиевая бронза, имеют широкое практическое применение в самолётостроении и кораблестроении.

5.3.2. Получение алюминия

Основным сырьем при получении алюминия являются бокситы (гидратированный оксид алюминия, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$), с примесями оксидов SiO_2, Fe_2O_3 и $CaCO_3$); алуниты ($KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_2$); каолины ($Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$) и глиноземы (смесь каолинов с песком, SiO_2, известняком $CaCO_3$, магнезитом $MgCO_3$); нефелины ($KNa_3[AlSiO_4]_4$ или $3/2[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \cdot 1/2[K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$).

Алюминий получают электролизом Al_2O_3, растворенного расплавленном криолите:

$$2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Al + 3O_2$$

5.3.3. Водородные соединения алюминия

Гидрид алюминия имеет полимерное строение $(AlH_3)_n$ и представляет собой порошок белого цвета. При температуре выше 105^0C он разлагается с выделением водорода. Подробно гидридам бора, гидрид алюминия – соединение с дефицитом электронов на *p*-орбитали, поэтому для восполнения этого дефицита он образует гидридоалюминаты:

$$nNaH + (AlH_3)_n = nNa[AlH_4]$$

$$2NaH + Na[AlH_4] = Na_3[AlH_6]$$

Гидридоалюминаты представляют собой белые твёрдые вещества. Они являются сильными восстановителями, поскольку водород, входящий в состав комплексного аниона, имеет степень окисления –1. Гидридоалюминаты, как и гидридобораты, широко применяются в органическом синтезе как восстановители.

5.3.4. Кислородные соединения алюминия

Оксид алюминия, Al_2O_3, образуется самопроизвольно на поверхности металла. Его можно также синтезировать путём термического разложения некоторых соединений, например, нитратов или гидроксидов:

$$4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Оксид Al_2O_3 имеет несколько модификаций. В земной коре встречается наиболее устойчивая кристаллическая модификация α-Al_2O_3 в виде минерала корунда. Искусственно получаемый из бокситов, сильно прокаленный Al_2O_3, называемый алундом, широко используется как огнеупорный материал.

Корунд иногда содержит примеси. Прозрачные кристаллы корунда, содержащие примеси хрома, имеют красную окраску и называются рубинами. Примеси Ti и Fe придают корунду синюю окраску, такие минералы называют сапфирами. Искусственно получаемые рубины используют в качестве квантовых генераторов (лазеров), а также из них изготавливают опорные камни в точных часовых механизмах.

Оксид алюминия, Al_2O_3, прошедший высокотемпературную термическую обработку, химически инертен. Непрокаленный оксид алюминия реагирует с растворами кислот с образованием солей, в которых Al^{3+} существует в форме аквакомплекса $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, и с растворами щелочей, давая гидроксокомплексы $[Al(OH)_4]^-$ или $[Al(OH)_6]^{3-}$, а также с расплавами щелочей, образуя *метаалюминаты*, где алюминий входит в состав аниона AlO_2^-:

$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O \qquad \textit{(в растворе)}$$

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2NaOH = 2Na[Al(OH)_4] \quad \textit{(в растворе)}$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O \quad \textit{(в расплаве)}$$

Метаалюминаты щелочных металлов устойчивы только в твёрдом состоянии, при реакции с водой они превращаются в *гидроксоалюминаты*:

$$NaAlO_2 + 2H_2O = Na[Al(OH)_4]$$

Метаалюминаты можно получить при спекании карбонатов с оксидом алюминия:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

Гидроксид алюминия получают при взаимодействии солей алюминия со щёлочью или раствором аммиака:

$$AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl$$

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = 3NH_4Cl + Al(OH)_3$$

Гидроксид алюминия проявляет амфотерные свойства, взаимодействуя и с кислотами, и со щелочами:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Al(OH)_3 + KOH = K[Al(OH)_4]$$

Растворимые соли Al^{3+} подвергаются сильному гидролизу, поэтому их растворы имеют кислую реакцию среды:

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Из-за сильного гидролиза многие соли алюминия, такие, как сульфид (Al_2S_3), сульфит ($Al_2(SO_3)_3$), карбонат ($Al_2(CO_3)_3$), цианид ($Al(CN)_3$) нельзя получить в водном растворе с помощью обменных реакций, например:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl$$

5.4. Галлий, индий, таллий

Элементы подгруппы галлия (Ga, In, Tl) являются рассеянными. Их собственные минералы, например, галлит $CuGaS_2$, индит $FeInS_2$, лорандит $TlAsS_2$ встречаются очень редко и не имеют практического значения. Гораздо чаще эти металлы присутствуют в различных сульфидных минералах в виде примесных сульфидов.

5.4.1. Физические и химические свойства галлия, индия и таллия

Галлий, индий и таллий являются элементами – аналогами, хотя каждый из них имеет свои особенности. Все они – легкоплавкие металлы, серебристо белого цвета.

Галлий хрупок, а индий и таллий очень мягки.

При переходе от галлия к индию и таллию происходит повышение их температуры плавления (табл.5.2, стр.116).

Подобно алюминию металлы подгруппы Ga на воздухе покрываются оксидными плёнками состава M_2O_3. Однако эти пленки гораздо менее прочные, чем Al_2O_3, и очень слабо защищают поверхность.

При нагревании в кислороде индий и галлий сгорают с образованием оксидов Ga_2O_3 и In_2O_3, а таллий – смеси оксидов Tl_2O_3 и Tl_2O. Содержание Tl_2O в смеси тем больше, чем выше температура реакции окисления.

Все три металла легко вступают в реакции с галогенами, причем галлий и индий образуют тригалогениды, а таллий преимущественно – моногалогениды:

$$2M + 3Г_2 = 2МГ_3$$

$$2Tl + Г_2 = 2TlГ$$

Реакции с серой, азотом, фосфором и другими неметаллами возможны уже при комнатной температуре или слабом нагревании.

С водой Ga, In и Tl не реагируют. Эти металлы взаимодействуют с кислотами-неокислителями с образованием соответствующих солей, причем Ga и In окисляются до степени окисления +3, а таллий – до +1:

$$2M + 3H_2SO_4 = 3H_2 + M_2(SO_4)_3$$

$$2Tl + H_2SO_4 = Tl_2SO_4 + H_2$$

С галогеноводородными кислотами (кроме HF) таллий не реагирует вследствие пассивации за счёт образования нерастворимых в воде солей TlГ. Кислоты-окислители переводят таллий в Tl (+3). Концентрированная HNO_3 даёт смесь $Tl(NO_3)_3$ и $TlNO_3$.

Галлий, как и алюминий, реагирует с водными растворами щелочей с образованием гидроксогаллатов:

$$2Ga + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2$$

Индий взаимодействует с расплавленной щёлочью в присутствии окислителей, например, кислорода воздуха:

$$4In + 4NaOH + 5O_2 = 4NaInO_2 + 2H_2O$$

5.4.2. Получение галлия, индия и таллия

Сырьем для получения галлия обычно служат отходы производств алюминия, цинка и коксохимического производства. Галлий, в отличие от алюминия можно получать электролизомводных растворов его соединений.

Для получения индия используются отходы от переработки кадмиевых, цинковых, свинцовых и оловянных руд. Для выделения индия из сернокислых растворов применяют метод экстракции алкилфосфорными кислотами. Чистый металлический индий получают путем электролиза водных растворов солей индия (хлорид, сульфат) или его гидроксида.

Таллий получают из полиметаллических сульфидов, обычно из отходов производства цинка. Чистый таллий получают электролизом водного раствора сульфата одновалентного таллия.

5.4.3. Водородные соединения галлия, индия и таллия

Гидриды галлия, индия, таллия, подобно гидриду алюминия, являются полимерами $(MH_3)_n$. Они легко разлагаются, отщепляя водород.

Гидрид галлия $(GaH_3)_n$ представляет собой вещество белого цвета. Он разлагается при 140^0C в вакууме:

$$(GaH_3)_n = nGa + (3n/2)H_2$$

Гидриды $(InH_3)_n$ и $(TlH_3)_n$ менее устойчивы, чем $(GaH_3)_n$ и разлагаются при комнатной температуре на водород и низшие гидриды:

$$(InH_3)_n = (InH)_n + nH_2$$

$$(TlH_3)_n = (TlH)_n + nH_2$$

Подобно бору и алюминию Ga, In, Tl образуют гидридные комплексы $[ЭH_4]^-$, устойчивость которых убывает в ряду:

$$[BH_4]^- – [AlH_4]^- – [GaH_4]^- – [InH_4]^- – [TlH_4]^-$$

Даже при комнатной температуре эти комплексные соединения медленно разлагаются, например:

$$2Li[GaH_4] = 2LiH + 2Ga + 3H_2$$

5.4.4. Кислородные соединения галлия, индия и таллия

Подобно бору и алюминию, Ga, In, Tl образуют оксиды состава M_2O_3. Эти оксиды нелетучие, тугоплавкие, практически нерастворимые в воде. Al_2O_3 и Ga_2O_3 – белого цвета, In_2O_3 – светло-жёлтый, а Tl_2O_3 – коричневый. Устойчивость оксидов убывает в ряду In_2O_3 – Ga_2O_3 – Tl_2O_3, о чём свидетельствуют величины их стандартных энтальпий образования.

$Э_2O_3$	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
Δ_fH^0, (кДж/моль)	–1089	–926	–390

Прямым синтезом из простых веществ могут быть получены Ga_2O_3 и In_2O_3:

$$4M + 3O_2 = 2M_2O_3 \quad (M = Ga, In)$$

Для получения Tl_2O_3 из Tl (или из Tl_2O) необходимо использовать более сильный окислитель – озон:

$$2Tl + 3O_3 = Tl_2O_3 + 3O_2$$

Помимо этого, оксиды Al(+3), Ga(+3) и In(+3) можно синтезировать путём термического разложения соответствующих гидроксидов и кислородосодержащих солей:

$$4M(NO_3)_3 = 2M_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$2M(OH)_3 = M_2O_3 + 3H_2O$$

Оксиды Ga_2O_3 и In_2O_3 амфотерны с преобладанием основных свойств. Оксид Tl_2O_3 проявляет только основные свойства.

Оксиды M_2O_3 растворяются в сильных кислотах с образованием солей. Прокаленные оксиды в кислотах не растворяются:

$$M_2O_3 + 3H_2SO_4 = 3H_2O + M_2(SO_4)_3$$

При взаимодействии Tl_2O_3 с кислотами, анионы которых являются восстановителями, например, с соляной кислотой, протекают окислительно-восстановительные реакции, в которых оксид таллия (+3) проявляет свои окислительные способности:

$$Tl_2O_3 + 6HCl = 2TlCl + 2Cl_2 + 3H_2O$$

Оксид галлия (+3), растворяется в щелочах с образованием солей – *галлатов*:

$$Ga_2O_3 + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Ga(OH)_4]$$

Кислотно-основные свойства гидроксидов $M(OH)_3$ изменяются не монотонно. Гидроксид Al(+3) амфотерен с преобладанием основных свойств. У гидроксида $Ga(OH)_3$, по сравнению с $Al(OH)_3$, кислотные свойства усиливаются. В результате $Ga(OH)_3$ является редким примером амфотерного гидроксида, для которого кислотные и основные свойства выражены практически в равной мере. Далее, при переходе от $Ga(OH)_3$ к $In(OH)_3$ и $Tl(OH)_3$кислотные свойства вновь ослабевают, а $Tl(OH)_3$ проявляет только основные свойства.

Все гидроксиды $M(OH)_3$ представляют собой белые осадки. Их получают взаимодействием солей M(+3) с раствором аммиака или растворами щелочей:

$$M_2(SO_4)_3 + 6NH_3 \cdot H_2O = 2M(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$MCl_3 + 3NaOH = M(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

При стоянии гидроксиды подвергается старению, с которым связано понижение их реакционной способности:

$$[M(OH)_3]_n = [MO(OH)]_n + nH_2O$$

Гидроксиды $M(OH)_3$ растворяются в кислотах с образованием солей, в которых M(+3) входит в состав аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{3+}$:

$$2M(OH)_3 + 3H_2SO_4 = M_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

При растворении амфотерных гидроксидов $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ в щелочах образуются соли, в которых галлий и индий образуют анионные комплексы: соответственно гидроксогаллат-ионы и гидроксоиндат-ионы состава $[M(OH)_4]^-$ или $[M(OH)_6]^{3-}$.

Катионы элементов подгруппы галлия в водных растворах подвергаются сильному гидролизу, поэтому растворы имеют кислую реакцию среды:

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

Для таллия наиболее характерна степень окисления +1. Соединения Tl(+1) имеют сходство с соединениями щелочных металлов и серебра. Для него известен оксид Tl_2O, который взаимодействует с водой, образуя гидроксид Tl(+1):

$$Tl_2O + H_2O \rightleftarrows 2TlOH$$

Гидроксид TlOH хорошо растворим в воде и обладает сильнощелочными свойствами. Многие соли Tl(+1), например, сульфаты, нитраты растворимы в воде, подобно солям щелочных металлов. Исключение составляют галогениды, которые по своей растворимости похожи на хлориды, бромиды и иодиды серебра.

Производные Ga(+1) и In(+1) – оксиды, галогениды и халькогениды неустойчивы, обладают сильными восстановительными свойствами:

$$2Ga_2O + 7H_2SO_4 = 2Ga_2(SO_4)_3 + H_2S + 6H_2O$$

5.5. Применение

Бор находит применение в различных областях промышленности. Он входит в состав нейтронопоглощающих материалов в устройствах для регулирования цепных реакций в атомных реакторах. Применяется как добавка к ракетному топливу, им насыщают поверхность стальных изделий для придания коррозионной стойкости (борирование). Используется как упрочнитель композиционных материалов и как легирующая добавка к жаростойким материалам. Оксид бора, борная кислота, бораты применяются для получения стекол, эмалей, глазури, огнестойких покрытий, флюсов. Боразол применяют для получения термостойких полимеров.

Алюминий имеет очень широкое применение в авиастроении. Самые высоконагруженные элементы самолета (обшивка, силовой подкрепляющий набор) изготавливаются из алюминиевого сплава – дюралюминия. Сплавы алюминия с марганцем и алюминия с магнием являются основными материалами корпусов быстроходных «ракет» и «метеоров» – судов на подводных крыльях.

Широко применяется алюминий и в строительстве. В современных зданиях часто используются прочные и легкие балки, перекрытия, колонны, перила, ограждения, элементы вентиляционных систем, выполненные из сплавов на основе алюминия.

Алюминий применяется в электротехнике. Алюминиевые провода используются для воздушных линий электропередачи. Свыше 1 млн. тонн алюминия расходуется в мире ежегодно на производство фольги.

Галлий применяется в микроэлектронике. Металлический галлий применяется как наполнитель в кварцевых термометрах, так как имеет большую температуру кипения, чем ртуть. Помимо этого, галлий применяется в производстве электроламп, создании сигнальных систем, предохранителей. Этот металл используется в оптических приборах для улучшения их отражательных свойств.

Одна из первых областей применения индия – изготовление покрытий высококачественных астрономических зеркал. Индий одинаково взаимодействует с лучами всех цветов спектра, при этом он обладает исключительно высокой отражательной способностью. Поэтому рефлекторы с индиевым покрытием обеспечивают объективную информацию из космоса.

Наиболее широко индий и его соединения применяют в полупроводниковой промышленности, а также для различных антикоррозионных покрытий, в том числе подшипниковых. Низкая температура плавления индия – одно из его достоинств. Так, его сплав с висмутом, оловом и кадмием, который плавится при 46,8°С, используют в качестве автоматического контролера, предохраняющего ответственные детали и узлы от перегрева.

Предохранители с индиевыми сплавами используют в системах пожарной безопасности. Сплавы с этим металлом применяют для склеивания стекол с металлом в вакуумных приборах. Ювелиры работают с так называемым «зеленым золотом» – сплавом, состоящим из золота, серебра и индия – 75, 20 и 5%, соответственно.

Амальгама таллия имеет низкую температуру плавления ($t_{пл} = -61^0$С). Она находит применение для заполнения низкотемпературных термометров и в качестве теплоносителя. Радиоактивный изотоп ^{201}Tl используется в медицине для кардиологических исследований. Таллий вводится в качестве активатора в кристаллы иодида натрия, использующегося для регистрации ионизирующих излучений. Иодид таллия добавляют в осветительные металлогалогеновые лампы. Соединения трехвалентного таллия являются основным компонентом некоторых окислительных реагентов в органическом синтезе.

5.6. Вопросы и задачи

1. Какие степени окисления проявляют элементы 13-й группы в своих соединениях? Приведите примеры соединений.
2. Какая степень окисления наиболее характерна для таллия?
3. К какому элементу по своим химическим свойствам близок бор?
4. Напишите уравнения реакций бора с кислотами и щелочами. Укажите условия протекания реакций.
5. Напишите уравнения реакций получения диборана?
6. Напишите уравнение реакции получения гидробората лития. Какие его свойства используются в органическом и неорганическом синтезе?
7. Напишите уравнения реакции дегидратации ортоборной кислоты.
8. Протеканием какой реакции обусловлена кислая среда в растворах ортоборной кислоты?
9. Приведите формулу буры. Как это соединение можно использовать для анализа минералов в полевых условиях?
10. Напишите уравнения реакций получения оксида алюминия а) из гидроксида алюминия; б) из нитрата алюминия; в) из сульфата алюминия; г) из хлората алюминия, д) из перхлората алюминия.
11. Напишите уравнения реакций, подтверждающие амфотерность оксида алюминия. Чем отличаются друг от друга корунд и алунд?
12. Почему для получения гидроксида алюминия из растворов солей обычно используется раствор аммиака, а не щелочь?
13. Каким протолитическим процессом обусловлена кислая среда в растворах солей алюминия?
14. Сравните взаимодействие Ga и Tl: а) с хлором; б) разбавленной серной кислотой; в) гидроксидом натрия; г) кислородом. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания.
15. Какими кислотно-основными свойствами обладают: а) оксид и гидроксид алюминия; б) оксид и гидроксид галлия (+3); в) оксид и гидроксид таллия (+3); г) оксид и гидроксид таллия (+1)?
16. Используя соответствующие справочные данные, рассчитайте растворимость роданида таллия (+1) при стандартных условиях. В каком объеме воды растворится 0,262 г роданида таллия (+1)?
17. Алюминий сожгли в атмосфере хлора. Получившуюся соль растворили в воде, затем добавили аммиак. Образовался белый объемный осадок, который быстро растворился при добавлении щелочи. Пропускание через раствор углекислого газа привело опять к образованию белого осадка. После этого в раствор добавили раствор серной кислоты до исчезновения осадка. Получившийся раствор осторожно выпарили. Из оставшегося после выпаривания вещества приготовили раствор с концентрацией 0,1М. Напишите все реакции и рассчитайте pH конечного раствора.
18. Напишите уравнения реакций, отвечающих цепочкам превращений. Укажите условия их протекания:
    а) $B \rightarrow BCl_3 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na_2B_4O_7$;
    б) $B_2O_3 \rightarrow B \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow Na[B(OH)_4]$;
    в) $Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3$;
    г) $GaBr_3 \rightarrow Ga(NO_3)_3 \rightarrow Ga_2O_3 \rightarrow NaGaO_2 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 \rightarrow Cs[Ga(OH)_4]$;
    д) $Tl \rightarrow Tl_2O \rightarrow Tl_2O_3 \rightarrow TlCl \xrightarrow{h\nu} Tl$;
    е) $In_2O_3 \rightarrow In(NO_3)_3 \rightarrow In_2O_3 \rightarrow In_2(SO_4)_3$.

6. Химия элементов 2-й группы

6.1. Общая характеристика

Во 2-ю группу входят металлы бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), и радиоактивный радий (Ra). Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня элементов 2-й группы ns^2. В соединениях они проявляют степень окисления +2. Некоторые свойства атомов элементов этой группы приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Некоторые характеристики элементов 2-й группы

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Электронная конфигурация	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Металлический радиус, нм	0,133	0,160	0,197	0,215	0,221	0,238
Ионный радиус, нм	0,034	0,074	0,108	0,120	0,138	0,144
Энергия ионизации, эВ						
I_1	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
I_2	18,21	15,04	11,87	11,03	10,00	10,5
Электроотрицательность	1,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Степени окисления	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2

6.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Все элементы 2-й группы образуют простые вещества, обладающие металлическими свойствами. Некоторые их свойства приведены в табл.6.2. Стандартные электродные потенциалы металлов 2-й группы имеют отрицательные значения, что свидетельствует об их сильной восстановительной активности.

Металлы 2-й группы реагируют с галогенами:

$$M + Г_2 = MГ_2$$

В отличие от Be и Mg, Ca, Sr, Ba реагируют с кислородом даже при комнатной температуре. С менее активными неметаллами, такими, как азот, углерод, кремний, сера, металлы 2-й группы взаимодействуют при нагревании.

Все металлы 2-й группы, за исключением бериллия, взаимодействуют с водой с выделением водорода:

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

С магнием эта реакции идет при нагревании. Устойчивость магния и бериллия к воде обусловлена малой растворимостью в ней их оксидов, образующих защитную пленку на поверхности металла. По свойствам и толщине пленка оксида бериллия сходна с Al_2O_3. Защитные свойства пленки MgO выражены слабее.

Металлы 2-й группы легко растворяются даже в разбавленных кислотах (соляной, серной, уксусной), например:

$$M + 2HCl = MCl_2 + H_2$$

Бериллий, проявляя амфотерность, взаимодействует и с растворами щелочей.

Таблица 6.2

Свойства простых веществ элементов 2-й группы

Свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$T_{пл.}$, ^{0}C	1283	650	842	770	724	700
$T_{кип.}$, ^{0}C	2472	1095	1490	1390	1805	1140
Плотность, г/см^3	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	6,00
E^0_{298}, В $Э^{2+}+2e^- = Э^0$	–1,85	–2,37	–2,80	–2,90	–2,91	–2,80

6.1.2. Кислородные соединения

Оксиды элементов 2-й группы получают при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, а также при термическом разложении гидроксидов, карбонатов, нитратов:

$$2M + O_2 = 2MO$$

$$M(OH)_2 = MO + H_2O$$

$$MCO_3 = MO + CO_2$$

$$2M(NO_3)_2 = 2MO + 4NO_2 + O_2$$

Некоторые характеристики оксидов и гидроксидов металлов 2-й группы представлены в табл.6.3 и 6.4. Все оксиды MO, за исключением BeO, обладают основными свойствами. Оксиды щелочноземельных металлов непосредственно присоединяют воду, образуя сильные основания:

$$MO + H_2O = M(OH)_2$$

Оксид магния, MgO, при комнатной температуре реагирует с водой медленно, давая слабое основание, малорастворимое в воде.

Таблица 6.3

Характеристики оксидов элементов 2-й группы

Свойства	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
$T_{пл.}$, ^{0}C	2470	2850	2614	2420	1920
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	–598,0	–601,5	–635,5	–590,4	–558,1
Плотность, г/см^3	3,0	3,6	3,4	4,7	5,7

Таблица 6.4

Характеристики гидроксидов элементов 2-й группы

Свойства	$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
Константа диссоциации по второй ступени, K_{II}	$3\cdot10^{-8}$	$3\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-2}$	$1{,}5\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-1}$
Растворимость при 20^{0}C, моль/л	$4\cdot10^{-8}$	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$1{,}2\cdot10^{-1}$

В ряду гидроксидов элементов 2-й группы $M(OH)_2$ основные свойства также усиливаются в подгруппе сверху вниз. Гидроксид бериллия амфотерен, легко растворяется в кислотах и щелочах.

Предварительно прокаленный оксид бериллия химически инертен, поэтому его используют в качестве огнеупорного материала при изготовлении реактивных двигателей, тиглей, а также в электротехнике.

Растворимость солей щелочноземельных металлов ниже, чем у солей магния. По этой причине в живых организмах именно из ионов кальция и фосфат-ионов образуется гидроксиапатит – основное вещество костной и зубной тканей.

6.2. Бериллий

Содержание бериллия в земной коре относительно невелико $1\cdot10^{-3}$ мас.%. Он встречается в виде алюмосиликата (берилл), $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$, алюмината, $BeAl_2O_4$ (хризоберилл). Бериллы с примесью хрома называются изумрудами, а с примесью железа – аквамаринами.

6.2.1. Физические и химические свойства бериллия

Бериллий – серебристо белый металл, твёрдый и хрупкий, обладает диамагнитными свойствами. На воздухе бериллий, подобно алюминию, покрывается плёнкой оксида, который делает этот металл химически неактивным.

При нагревании бериллий сгорает на воздухе с образованием оксида BeO, реагирует с галогенами, серой и азотом с образованием галогенидов $BeГ_2$, сульфида BeS и нитрида Be_3N_2, соответственно. С водородом он непосредственно не реагирует.

Защитная оксидная плёнка делает бериллий даже при нагревании инертным по отношению к воде. Однако он легко реагирует с разбавленными кислотами (HCl, CH_3COOH, H_2SO_4):

$$Be + H_2SO_4 = BeSO_4 + H_2$$

В водных растворах ион Be^{2+} существует в виде аквакомплекса $[Be(H_2O)_n]^{2+}$. С разбавленной азотной кислотой Be реагирует только при нагревании, а в концентрированной азотной и серной кислотах пассивируется.

При нагревании бериллий реагирует и со щелочами, образуя комплексные соединения гидроксобериллаты:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$

Со многими металлами бериллий при сплавлении образует интерметаллические соединения – бериллиды. Соединения *d*-металлов MBe_{12} (Me = Ti, Nb, Ta, Mo) и MBe_{11} (M = Nb, Ta) имеют очень высокие температуры плавления и обладают повышенной жаростойкостью.

6.2.2. Получение бериллия

В настоящее время металлический бериллий получают магнийтермическим методом:

$$BeF_2 + Mg = MgF_2 + Be$$

В 20-е годы прошлого века из-за отсутствия в стране магния бериллий получали электролизом расплава $BeCl_2$:

$$BeCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Cl_2 + Be$$

6.2.3. Водородные соединения бериллия

Гидрид бериллия, BeH_2, представляет собой полимер состава $(BeH_2)_n$ так же, как и гидрид алюминия. Его можно получить только косвенным путём, например, при взаимодействии хлорида бериллия и гидрида лития в эфирном растворе:

$$BeCl_2 + 2LiH = BeH_2 + 2LiCl$$

Кроме этого, гидрид можно получить при разложении бериллорганических соединений.

Гидрид бериллия является сильным восстановителем. Он разлагается водой с выделением водорода:

$$BeH_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + 2H_2$$

6.2.4. Кислородные соединения бериллия

Оксид бериллия, BeO, белое твёрдое тугоплавкое вещество. Его можно получить не только прямым взаимодействием бериллия с кислородом, но и термическим разложением гидроксида, сульфата, нитрата или основного карбоната бериллия:

$$Be(OH)_2 = BeO + H_2O$$

$$2BeSO_4 = 2BeO + 2SO_2 + O_2$$

$$2Be(NO_3)_2 = 2BeO + 4NO_2 + O_2$$

$$(BeOH)_2CO_3 = 2BeO + H_2O + CO_2$$

По своим свойствам предварительно прокаленный BeO сходен с оксидом алюминия (проявление диагонального сходства в периодической системе). Так же, как Al_2O_3 он химически инертен, хотя обладает более высокой энергией Гиббса образования. Для сравнения $\Delta_f G^0(Al_2O_3) = -1582{,}3$ кДж/моль, а $\Delta_f G^0(BeO) = -579{,}9$ кДж/моль.

Обладая амфотерностью, он реагирует только с расплавами щелочей, гидросульфатов щелочных металлов, с кислотными и основными оксидами:

$$BeO + 2KOH_{(расплав)} = K_2BeO_2 + H_2O$$

$$BeO + 2KHSO_{4(расплав)} = BeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$BeO + SiO_2 = BeSiO_3$$

$$BeO + MgO = MgBeO_2$$

Низкотемпературная модификация BeO (не прошедшая термообработку) при нагревании реагирует с растворами кислот и щелочей:

$$BeO + 2HCl = BeCl_2 + H_2O$$

$$BeO + H_2O + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

Гидроксид бериллия, $Be(OH)_2$, малорастворим в воде. При его осаждении из растворов солей щелочами или раствором аммиака образуется белая студенистая масса $Be(OH)_2$:

$$BeSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = Be(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

При стоянии или при нагревании гидроксид быстро «стареет», что приводит к понижению его растворимости и уменьшению реакционной способности.

С кислотами гидроксид бериллия легко реагирует:

$$Be(OH)_2 + 2HCl = BeCl_2 + 2H_2O$$

При реакции со щелочми $Be(OH)_2$ образует анионные гидроксокомплексы, называемые тетрагидроксобериллатами:

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

6.3. Магний, кальций, стронций, барий и радий

Магний относится к числу распространённых элементов (1,4 мас.%). Он встречается в виде силикатов (Mg_2SiO_4 – оливин), хлоридов, карбонатов и сульфатов, например, карналлита ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$), доломита ($MgCO_3{\cdot}CaCO_3$). Магний в виде гидрокарбоната и сульфата содержится в природных водах.

Кальций по распространённости в земной коре занимает третье место (1,5 мас.%). Содержание стронция и бария намного меньше: Sr – $8{\cdot}10^{-3}$ мас.%; Ba – $8{\cdot}10^{-12}$ мас.%. Эти элементы содержатся в силикатных породах, а также встречаются в виде карбонатов $CaCO_3$ (кальцит), сульфатов $CaSO_4$ (ангидрит), $SrSO_4$ (целестин), $BaSO_4$ (тяжёлый шпат), фторидов CaF_2 (флюорин). Радий содержится в урановых рудах как продукт радиоактивного распада урана.

6.3.1. Физические и химические свойства магния, кальция, стронция, бария и радия

В свободном состоянии Mg, Ca, Sr и Ba блестящие серебристо-белые металлы, которые на воздухе окисляются и тускнеют. Магний сравнительно мягкий и пластичный металл, кальций обладает наибольшей среди этих металлов твёрдостью, стронций и барий немного мягче.

Химическая активность металлов очень высокая и возрастает от магния к щелочноземельным металлам и радию. Некоторая химическая инертность магния связана с образованием на его поверхности плотного слоя оксида, который препятствует протеканию химических процессов.

Магний при нагревании сгорает на воздухе ослепительно белым пламенем, с образованием MgO. При этом частично образуется нитрид магния:

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

Склонность Mg к лёгкому возгоранию часто используют в неорганическом синтезе, например, при проведении металлотермических реакций.

Магний взаимодействует с галогенами, окисляется при нагревании серой с образованием галогенидов и сульфида, соответственно:

$$Mg + Г_2 = MgГ_2$$

$$Mg + S = MgS$$

С водородом магний непосредственно не реагирует.

Металлы Ca, Sr и Ba окисляются кислородом и галогенами при обычных условиях. При небольшом нагревании они взаимодействуют с водородом, азотом, а также с углеродом и кремнием.

Радий реагирует с кислородом, азотом и галогенами при обычных условиях.

Магний, как и другие рассматриваемые металлы, стоит в ряду стандартных электродных потенциалов намного левее водорода, однако малорастворимый оксид,

который формируется на поверхности металла, затрудняет его взаимодействие с водой. Оно начинается только при кипячении и протекает медленно.

В отличие от магния кальций, стронций и барий быстро реагируют с водой при обычных условиях с образованием соответствующих гидроксидов.

Магний, кальций, стронций, барий и радий взаимодействуют с разбавленными кислотами:

$$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2$$

Концентрированная H_2SO_4 и HNO_3 пассивируют магний. С разбавленной азотной кислотой металлы от Mg до Ba реагируют преимущественно с образованием оксида N_2O, а очень разбавленная кислота HNO_3 восстанавливается до NH_4^+, например:

$$4Mg + 10HNO_3 = N_2O + 4Mg(NO_3)_2 + 5H_2O$$

$$4Ca + 10HNO_3 = NH_4NO_3 + 4Ca(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Металлический радий реагирует с кислотами ещё более активно, чем его соседи по 2-й группе.

Из-за высокой химической активности кальций, стронций и барий хранят под слоем керосина в запаянных сосудах.

По металлохимическим свойствам магний, кальций, стронций и барий близки между собой. С переходными металлами они образуют, в основном, ограниченные твёрдые растворы. Протяжённости этих областей для Ca, Sr и Ba растут по мере увеличения металлического радиуса. Друг в друге металлы подгруппы Ca растворяются неограниченно, а с магнием образуют интерметаллиды, так же как с прочими *s*- и *sp*-металлами и цинком.

6.3.2. Получение магния, кальция, стронция, бария и радия

Магний получают электролизом расплава хлорида магния:

$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Mg + Cl_2$$

А также металлотермическим и углетермическим методами. В первом случае, из прокаленного доломита, $CaO{\cdot}MgO$, магний восстанавливают ферросилицием или алюминием в электропечах:

$$2MgO + Si = SiO_2 + 2Mg$$

Во втором – восстановителем служит уголь:

$$MgO + C = CO + Mg$$

Кальций получают электролизом расплавленного хлорида, а барий и стронций – из оксидов методом алюмотермии:

$$3MO + 2Al = Al_2O_3 + 3M$$

В настоящее время из-за высокой стоимости технологического процесса радиоактивный радий, используемый в различных научных и промышленных целях, не

выделяется из урановых руд, где он находится в виде примеси. Его заменяют искусственно полученными радиоактивными изотопами.

6.3.3. Водородные соединения магния, кальция, стронция, бария и радия

Гидрид магния MgH_2, представляющий собой полимер со слоистой структурой, синтезируется так же, как BeH_2. Термически он более устойчив, чем BeH_2. Водой не разлагается.

Гидриды кальция, стронция и бария получают прямым взаимодействием металла и водорода при нагревании:

$$M + H_2 = MH_2$$

Гидриды активно разлагаются водой и обладают сильными восстановительными свойствами:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

$$CaH_2 + 2Cl_2 = CaCl_2 + 2HCl$$

6.3.4. Кислородные соединения магния, кальция, стронция, бария и радия

Оксиды магния, кальция, стронция и бария (MO) – кристаллические вещества с высокими температурами плавления, получаемые прямым синтезом из простых веществ.

В лабораторной практике эти соединения обычно получают термическим разложением карбонатов или нитратов.

Оксиды кальция, стронция и бария – химически активные вещества, реагирующие с водой с образованием соответствующих гидроксидов.

В отличие от амфотерного оксида BeO, оксиды MgO, CaO, SrO и BaO имеют основ́ный характер. Они взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, например, с оксидом кремния при нагревании:

$$MO + 2HCl = MCl_2 + H_2O$$

$$MO + SiO_2 = MSiO_3$$

Гидроксид магния относится к основаниям средней силы, а гидроксиды кальция, стронция и бария нацело диссоциируют по первой ступени.

Наличие в воде солей кальция и магния обусловливает ***её жёсткость***. Различают *жёсткость временную и постоянную*. Временную жёсткость придают воде гидрокарбонаты, а постоянную – сульфаты и хлориды кальция и магния.

От временной жёсткости можно избавиться кипячением воды, при этом растворимые гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты, которые выпадают в осадок:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Для избавления от постоянной жёсткости в воду добавляют реагенты, в состав которых входят анионы CO_3^{2-} и OH^-. Это приводит к образованию малорастворимых соединений, которые можно удалить фильтрованием. Обычно воду обрабатывают гашёной известью, $Ca(OH)_2$, или содой, Na_2CO_3:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaSO_4$$

Более современные способы избавления от жесткости воды состоят в добавлении соединений, называемых «комплексонами», которые связывают ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{2+} в прочные комплексные соединения, не образующие осадков, или в “деминерализации” воды с помощью ионообменных смол.

6.4. Комплексные соединения

В ряду Be – Mg – Ca – Sr – Ba прочность комплексных ионов уменьшается. Способность бериллия образовывать более прочные комплексы, по сравнению с магнием, с кислородсодержащими лигандами, фторидами и другими ионами, присутствующими в живых организмах, объясняет токсическое действие бериллия.

Ион Be^{2+} вытесняет ион Mg^{2+} из комплексов с ферментами, нуклеиновыми кислотами и другими биолигандами, содержащими фосфатные группы.

6.5. Применение

Бериллий применяют в атомной технике, авиации и ракетной технике. Широко известны его сплавы – бериллиевые бронзы (до 2,5 мас% Be), которые обладают уникальной упругостью и поэтому используются при изготовлении практически «вечных» пружин. Широкому использованию бериллия мешает высокая стоимость и токсичность его соединений. Особенно опасны пары бериллия.

Основная область применения магния – производство сверхлегких сплавов, в которых главными легирующими элементами являются Al, Zn и Mn. Эти сплавы получили название “электрон”. Они используются в ракетной технике, авиа- и автомобилестроении. Много магния и кальция расходуется для магнийтермического получения Ti, V, Zn, U и других металлов.

Широко применяются и соединения *кальция*: CaC_2 (в производстве ацетилена), CaO (получение хлорной извести), $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (строительство). Главное применение стронция и бария – газопоглотители в электровакуумных приборах. Титанат бария $BaTiO_3$ применяется в производстве диэлектриков, пьезо- и сегнетоэлектриков.

6.6. Вопросы и задачи

1. Какую степень окисления имеют элементы 2-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов.
2. Напишите формулы оксида и гидроксида бериллия. Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Приведите примеры реакций, подтверждающих эти свойства.
3. Напишите формулы оксида и гидроксида магния. Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Ответ обоснуйте с помощью уравнений реакций.
4. Напишите формулы: а) оксида и гидроксида кальция; б) оксида и гидроксида стронция; в) оксида и гидроксида бария. Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Ответ обоснуйте с помощью уравнений реакций.
5. Какие из указанных веществ взаимодействуют с водой:
   а) BeO, $MgCl_2$, CaO;
   б) K_2BeO_2, SrO, Mg;
   в) $Mg(NO_3)_2$, $Sr(OH)_2$, BaO_2;
   г) BaO, CaC_2, Mg_3N_2;
   д) $BaSO_4$, CaH_2, $Mg(OH)_2$?
   Ответ обоснуйте с помощью уравнений реакций.
6. Напишите уравнения реакций термического разложения солей: а) хлорат магния, сульфит кальция; б) гидрокарбонат кальция, перхлорат бария; в) бромат магния, гидрокарбонат бария; г) нитрат стронция, гипохлорит стронция; д) сульфит бария, гидроксид бериллия.
7. В 1л воды растворили 0,84 г гидрида кальция. Рассчитайте pH полученного раствора при стандартных условиях.
8. При какой температуре начнется термическое разложение карбоната магния на воздухе, (принять парциальное давление углекислого газа 0,04 атм.)?
9. В 1л кипящей воды растворили 0,0276г оксида магния. Рассчитайте произведение растворимости гидроксида магния при этой температуре.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочке превращений, укажите условия протекания реакций:
    а) $Be \rightarrow K_2[Be(OH)_4] \rightarrow BeSO_4 \rightarrow BeO \rightarrow Rb_2BeO_2 \rightarrow BeCl_2$;
    б) $BeO \rightarrow Na_2[Be(OH)_4] \rightarrow Be(NO_3)_2 \rightarrow BeCO_3 \rightarrow BeBr_2 \rightarrow BeCl_2$;
    в) $Mg \rightarrow Mg_3N_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgSO_4 \rightarrow MgCl_2$;
    г) $MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2$;
    д) $CaBr_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca(NO_2)_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(BrO_3)_2$;
    е) $Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaO \rightarrow CaI_2$;
    ж) $Sr \rightarrow SrO \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow SrSO_3 \rightarrow SrI_2 \rightarrow SrSO_4$;
    з) $Sr \rightarrow SrH_2 \rightarrow Sr(OH)_2 \rightarrow Sr(HCO_3)_2 \rightarrow SrCO_3 \rightarrow SrCl_2$;
    и) $Ba \rightarrow BaO_2 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow Ba(HCO_3)_2 \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(ClO_3)$;
    к) $Ba \rightarrow BaO \rightarrow BaO_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \rightarrow BaHPO_4 \rightarrow BaSiO_3$.

7. Химия элементов 1-й группы

7.1. Общая характеристика

В 1-ю группу входят водород (H), литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и радиоактивный франций (Fr). Атомы элементов этой группы имеют один электрон на внешней *s*-орбитали (табл. 7.1). Они довольно легко отдают этот электрон, образуя однозарядные катионы M^+ с устойчивой электронной конфигурацией предшествующего благородного газа.

Элементы 1-й группы, за исключением водорода, называют щелочными металлами. Особенность водорода заключается в том, что он обладает комплексом свойств, присущих щелочным металлам, а также свойствами, характерными для галогенов. Подобно щелочным металлам атом H теряет электрон и приобретает степень окисления +1. С галогенами его роднит степень окисления –1, которую атом H приобретает, принимая один электрон. В этом случае водород превращается в гидрид-ион H^-.

Несмотря на то, что щелочные металлы являются полными электронными аналогами, натрий и, особенно, литий отличаются по свойствам от калия, рубидия и цезия. Это обусловлено существенным различием радиусов их атомов и ионов (табл. 7.1). Кроме того, на предвнешнем энергетическом уровне лития имеется только два электрона, а у остальных элементов – 8 электронов.

7.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Несмотря на сходство в электронном строении внешнего уровня, простые вещества, образованные водородом и щелочными металлами, резко отличаются.

Простое вещество водород, H_2, представляет собой газ, обладающий крайне низкими температурами плавления и кипения (табл. 7.2). Молекула H_2 очень прочная. Энергия связи составляет 435,1 кДж/моль, что гораздо выше, чем в молекулах галогенов.

Щелочные элементы в виде простых веществ представляют собой легкие, легкоплавкие металлы (табл. 7.2). Температуры плавления и кипения плавно понижаются от Li к Cs. Непрочность кристаллической решетки щелочных металлов обусловлена большим размером атомов и малым числом валентных электронов. Все ns^1-электроны, принимающие участие в образовании металлической связи, находятся в зоне проводимости, и нет электронов, которые могли бы дополнительно осуществлять ковалентную связь металл-металл. Слабое межатомное взаимодействие в щелочных металлах обусловливает также их низкую плотность (табл. 7.2). Все щелочные металлы очень мягкие, даже самый твердый из них, литий, режется ножом.

Щелочные металлы имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы, большие по абсолютной величине (табл. 7.2). Это характеризует их как очень сильные восстановители, причем их восстановительная активность возрастает от Li к Cs.

Щелочные металлы взаимодействуют со всеми неметаллами, за исключением благородных газов. Они реагируют с кислородом при комнатной температуре, покрываясь слоем соединений различного состава, в том числе, оксидами, пероксидами, супероксидами.

При взаимодействии кислорода с литием образуется преимущественно оксид лития, с натрием – пероксид натрия, а с калием, рубидием и цезием – соответствующие супероксиды:

$$4Li + O_2 = 2Li_2O$$

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

$$M + O_2 = MO_2 \ (M = K, Rb, Cs)$$

Таблица 7.1

Некоторые характеристики элементов 1-й группы

Свойство	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Электронная конфигурация	$1s^1$	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Атомный радиус, нм	ков. рад. ~0,1	0,157	0,192	0,236	0,253	0,268	0,274
Ионный радиус, нм	0,038	0,076	0,102	0,138	0,152	0,167	0,180
Энергия ионизации I_I, эВ	13,6	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,94
Электроотрицательность	2,10	1,00	1,00	0,91	0,90	0,80	0,70
Степени окисления	-1, 0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Таблица 7.2

Свойства простых веществ

Свойства	H_2	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{пл.}$, ^0C	–259,0	180	98	64	39	29
$T_{кип.}$, ^0C	–252,8	1340	886	762	696	670
Плотность, г/см^3	0,081 (тв) 0,071 (ж) $8{,}93\cdot10^{-5}$ (н.у.)	0,53	0,97	0,86	1,52	1,87
Стандартный электродный потенциал, В $M^+ + e^- = M^0$	$H^+ + e^- = 0{,}5H_2$ 0,000	–3,040	–2,714	–2,931	–2,980	–3,026

Для того, чтобы реакция лития и натрия с кислородом происходила быстро, их надо нагреть, а калий, рубидий и цезий самопроизвольно возгораются на воздухе.

С галогенами щелочные металлы активно реагируют уже при обычных условиях:

$$2M + Г_2 = 2МГ$$

При нагревании они взаимодействуют с серой, водородом, и другими неметаллами:

$$2M + S = M_2S$$

$$2M + H_2 = 2MH$$

Все щелочные металлы реагируют с водой с выделением водорода:

$$2M + 2H_2O = 2MOH + H_2$$

Эта реакция наглядно демонстрирует убывание химической активности в ряду щелочных металлов от цезия к литию. Рубидий, цезий и калий бурно реагируют с водой, в процессе реакции они плавятся, а выделяющийся водород воспламеняется. Натрий также бурно взаимодействует с водой, но без воспламенения водорода. Реакция лития с водой протекает даже без существенного разогревания.

7.1.2. Кислородные соединения

Оксиды элементов 1-й группы, M_2O, за исключением Li_2O, получают косвенным путем, например:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Оксиды M_2O при растворении в воде образуют сильные основания MOH, называемые едкими щелочами. Гидроксиды щелочных металлов MOH представляют собой кристаллические вещества белого цвета, расплывающиеся на воздухе вследствие своей гигроскопичности.

Термическая устойчивость гидроксидов щелочных металлов довольно высока. Все они, кроме LiOH, возгоняются без разложения при температуре 350 – 450^{0}C.

Твердые щелочи и их концентрированные растворы поражают живые ткани вследствие обезвоживающего действия и гидролиза белков.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Исключение составляют некоторые соли лития: карбонат, силикат, фосфат, фторид.

Для многоосновных кислот, например, серной, фосфорной, угольной, могут быть получены как средние, так и кислые соли щелочных металлов, например:

$$3MOH + H_3PO_4 = 3H_2O + M_3PO_4$$

$$2MOH + H_3PO_4 = 2H_2O + M_2HPO_4$$

$$MOH + H_3PO_4 = H_2O + MH_2PO_4$$

Основных солей щелочные металлы не образуют.

7.2. Водород

Водород является самым распространенным элементом в космосе. Он составляет больше половины массы большинства звезд. Планеты Юпитер и Сатурн состоят в основном из водорода. По атомному содержанию в земной коре (17,25%) он занимает второе после кислорода место. Атомы водорода входят в состав молекул самого распространенного на Земле вещества – воды, природных газов и нефти, каменного и бурого угля, глин, а также в состав тканей растений и животных. Крайне редко водород встречается в природе в виде простого вещества. Молекулярный водород содержится в вулканических газах, он образуется в небольших количествах при разложении органических останков. Некоторые зеленые растения выделяют немного H_2.

Природный водород – это смесь изотопов: протия ^1H (99,985 мас.%), дейтерия ^2H (или D) и трития ^3H (или T). Изотопы имеют одинаковый заряд ядра (+1) и различную массу. Ядра протия и дейтерия стабильны, тритий же радиоактивен: распадаясь с выбросом электрона, тритий превращается в изотоп гелия:

$$^3_1H = {}^3_2He + \bar{e}$$

Период полураспада трития 12,5 лет. Существует мнение, что эта реакция – главный источник изотопа ^3_2He, найденного в атмосфере Земли.

В периодической системе водород находится в I-ом периоде, содержащем всего два элемента H и He. Электронная конфигурация атома водорода в основном состоянии $1s^1$. В отличие от всех других элементов (кроме гелия) валентный электрон не экранирован от ядра промежуточным электронным слоем и довольно прочно связан с ядром, поэтому энергия ионизации велика и составляет 13,6 эВ.

Вследствие исключительности строения атома водород обладает комплексом свойств, которые, как уже отмечалось, роднят его как со щелочными металлами, так и с галогенами, однако и разница в свойствах очень велика.

Со щелочными металлами водород сближает способность образовывать в растворах однозарядный ион H^+ (протон) и наличие у простого вещества сильных восстановительных свойств.

Протон (H^+) очень активен. Например, с водой и аммиаком он легко образует ионы гидроксония и аммония соответственно:

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

$$H^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+$$

Подобно галогенам водород в соединениях может проявлять степень окисления –1, то есть он обладает окислительными свойствами.

7.2.1. Физические и химические свойства водорода

Водород существует в виде очень прочных молекул H_2 с ковалентным типом связи.

Молекулярный водород представляет собой смесь двух необычных изомеров, называемых орто- и параводородом. Атомные ядра в ортоводороде имеют параллельные спины, а в молекуле параводорода – антипараллельные. Изомеры отличаются некоторыми физическим свойствами: разница их температур кипения составляет $0{,}3^0$C. По химическим свойствам орто- и параводород идентичны.

При обычных условиях водород – бесцветный газ, не обладающий ни запахом, ни вкусом. Водород имеет очень низкие температуры плавления и кипения (табл. 7.2). Он в 14,4 раза легче воздуха. Водород плохо растворятся в воде (при н.у. в 100 объёмах воды 2,5

объёма водорода). Ещё хуже он растворим в органических растворителях. Однако H_2 обладает высокой растворимостью во многих твёрдых металлах, особенно в Ni, Pt, Pd. Так, при температуре 80^0C и давлении 101 кПа один объём палладия поглощает до 900 объёмов водорода, а один объем платины – 100 объемов водорода.

Высокая прочность молекулы водорода (энергия связи в ~2,7 больше, чем у молекулы фтора) объясняет его довольно низкую реакционную способность. При обычных условиях водород может реагировать только со фтором (реакция начинается при -250^0C и происходит со взрывом), а при нагревании происходят реакции со многими неметаллами:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S \ (250 - 400^0C)$$

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \ (400 - 500^0C)$$

По отношению ко многим оксидам, галогенидам, органическим соединениям он является восстановителем, например:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$VCl_2 + H_2 = V + 2HCl$$

$$CH_3CHO + H_2 = CH_3CH_2OH$$

Окислительные свойства водорода проявляются при взаимодействии со щелочными и щелочноземельными металлами, например:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

7.2.2. Получение водорода

В лабораторных условиях водород можно получить взаимодействием цинка с разбавленной соляной или серной (20%) кислотой, или алюминия с разбавленным (20%) раствором гидроксида натрия:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

В промышленных масштабах водород получают электролизом воды или пиролизом углеводородов.

Наиболее чистый водород получают электролизом воды в присутствии либо серной кислоты, либо щелочи:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

При электролизе в присутствии H_2SO_4 идут реакции:

на катоде: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$
на аноде: $2H_2O - 4\bar{e} = 4H^+ + O_2$

В присутствии NaOH идут реакции:

на катоде: $2H_2O + 2\bar{e} = 2OH^- + H_2$
на аноде: $4OH^- - 4\bar{e} = 2H_2O + O_2$

Конверсионный метод получения водорода основан на каталитической реакции взаимодействия водяного пара с метаном, а затем – с оксидом углерода (+2) – продуктом реакции:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \text{ (при } 800^0C)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \text{ (при } 500^0C)$$

Важным способом получения водорода является выделение его из коксового газа и газов нефтепереработки путём их глубокого охлаждения. При этом все компоненты газовой смеси конденсируются, а водород остаётся в газообразном состоянии.

Широко известен железо-паровой метод, основанный на том, что при температуре около 800^0C пары воды реагируют с железом, образуя оксид Fe_3O_4 и водород:

$$3Fe + 4H_2O = 4H_2 + Fe_3O_4$$

При использовании другого метода – газификации твёрдого топлива – воду пропускают через слой раскалённого угля:

$$H_2O + C = CO + H_2$$

При этом получается смесь двух газов, которую называют водяной или генераторный газ. Содержание водорода в этой смеси не превышает 45%. Оксид углерода (+2) из смеси удаляют, окисляя CO до CO_2, который затем поглощается раствором щёлочи.

7.2.3. Соединения водорода

Согласно современной классификации, бинарные водородные соединения можно разделить на четыре группы:

1. Водородные соединения элементов-неметаллов 14 – 17-й групп, в которых водород проявляет степень окисления +1. Эти соединения имеют составы ЭН, $ЭН_2$, $ЭН_3$, и обладают преимущественно ковалентным типом связи. Большинство этих веществ в обычных условиях – газы (за исключением H_2O). Это объясняется тем, что между ковалентными молекулами действуют относительно слабые силы Ван-дер-Ваальса.

Водородные соединения NH_3, H_2O и HF заметно отличаются по физическим свойствам от прочих ковалентных соединений водорода с неметаллами. Они имеют аномально высокие температуры плавления и кипения. Это обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей.

Прочность межатомных связей, зависящая от размера атома элемента, с которым связан водород, и от величины его электроотрицательности, в молекулах водородных соединений убывает по группам сверху вниз, поэтому их термическая устойчивость падает в том же ряду. Внутри периода с ростом порядкового номера элемента прочность связи возрастает из-за уменьшения размера элемента и увеличения его электроотрицательности. Среди двух элементов с одинаковыми значениями электроотрицательности меньший по размеру элемент образует более прочные соединения с водородом. Так, например, углерод и сера имеют одинаковые значения электроотрицательности (2,6), но атом C меньше по

размеру атома S, поэтому устойчивость молекулы метана CH_4 выше, чем сероводорода H_2S.

В молекулах этих водородных соединений полярность связей возрастает при переходе от элементов 15-й к элементам 17-й групп и уменьшается внутри групп сверху вниз.

2. Гидриды металлов – бериллия BeH_2, алюминия AlH_3, галлия GaH_3 и индия InH_3, представляют собой соединения с преимущественно ковалентным типом связи, в которых водород проявляет степень окисления –1. Все они являются полимерами, содержащими мостиковые связи M – H – M.

3. Гидриды щелочных, а так же гидриды кальция, стронция и бария представляют собой соединения с преимущественно ионным типом связи. Они образуются при непосредственном взаимодействии водорода и металла, водород в них имеет отрицательную степень окисления –1.

Ионные гидриды – белые кристаллические вещества с более высокими, чем у ковалентных соединений, температурами плавления. Они бурно реагируют с водой с выделением водорода:

$$MH + H_2O = MOH + H_2$$

$$MH_2 + 2H_2O = M(OH)_2 + 2H_2$$

При нагревании все ионные гидриды, кроме LiH, начинают диссоциировать с образованием гидрид-иона:

$$MH \rightleftarrows M^+ + H^-$$

Вследствие этого расплавы гидридов отличаются высокой электропроводностью. При электролизе расплавленных гидридов на аноде выделяется водород:

$$2H^- - 2\bar{e} \rightleftarrows H_2$$

4. Большая группа *d*- и *f*-переходных металлов образуют гидриды с преимущественно металлическим типом связи (металлоподобные гидриды). Прямым синтезом можно получить те гидриды, реакции образования которых сопровождаются выделением большого количества теплоты, например, ScH_2, YH_2, LaH_2, TiH_2, ZrH_2.

Гидриды переходных металлов по внешнему виду представляют собой порошки тёмного цвета. Эти гидриды являются фазами внедрения, в которых сохраняется связь металл-металл, а атомы водорода занимают пустоты кристаллической решётки металла.

По одной из существующих теорий водород входит в решётку металла в виде иона H^+, а свой электрон отдаёт в зону его проводимости. По другой – водород находится в решётке соединения в виде гидрид-иона H^-, принимая электрон из зоны проводимости металла.

7.3. Литий

Литий – редкий элемент. Его содержание в земной коре составляет 0,005 мас.%. По распространенности он занимает 29 место. Литий в малых количествах входит в состав каменных углей, почв, морской воды, алюмосиликатов. Важнейшим минералом лития является сподумен $Li[AlSi_2O_6]$, который используется в промышленном производстве этого металла.

Литий имеет небольшой размер атома (табл.7.1, стр.142), и поэтому его свойства несколько отличаются от свойств других щелочных металлов. Литий уступает им по химической активности, хотя значение его стандартного электродного потенциала

наиболее отрицательно (табл.7.2). Это обусловлено большей энергией гидратации иона Li^+ из-за малого размера его атома. В отсутствие сольватирующих растворителей, например, в расплавах, значение электродного потенциала лития отвечает его меньшей химической активности.

Соединения лития по своим химическим свойствам, например, по растворимости и термической устойчивости, похожи на магний, что является проявлением диагонального сходства в Периодической системе.

7.3.1. Физические и химические свойства лития

Литий – серебристо-белый металл, самый лёгкий среди щелочных металлов (табл. 7.2, стр.142). На воздухе даже в обычных условиях литий покрывается тёмно-серым налётом, который состоит из оксида Li_2O и нитрида Li_3N. При нагревании литий реагирует с водородом, фосфором и углём:

$$2Li + H_2 = 2LiH$$

$$P + 3Li = Li_3P$$

$$2C + 2Li = Li_2C_2$$

При сплавлении лития с серой получается сульфид Li_2S, а с кремнием образуется силицид Li_4Si. В атмосфере галогенов литий самовоспламеняется. Продуктами реакции являются галогениды лития LiГ. Реакция лития с водой протекает без взрыва:

$$2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2$$

При взаимодействии с металлами литий образует множество интерметаллических соединений, а в некоторых металлах, таких как Mg, Al, Zn, растворяется неограниченно.

7.3.2. Получение лития

Получают литий обычно электролизом расплавов галогенидов:

$$2LiГ \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Li + Г_2$$

Литий находит применение в металлургии как легирующая добавка при создании металлических конструкционных материалов. Изотоп ${}^6_3Li$ является промышленным источником получения трития:

$${}^6_3Li + {}^1_0n = {}^3_1H + {}^4_2He$$

7.3.3. Водородные соединения лития

Гидрид лития, LiH, получается взаимодействием водорода с расплавленным металлом. Он наиболее устойчив среди гидридов металлов 1-й группы. В отсутствии воздуха гидрид лития плавится без разложения при 690^0C.

С водой он реагирует подобно прочим гидридам:

$$2LiH + 2H_2O = 2LiOH + 2H_2$$

7.3.4. Кислородные соединения лития

Подобно магнию литий при взаимодействии с кислородом образует оксид Li_2O – белое кристаллическое вещество с преимущественно ионным типом связи. Оксид лития обладает основными свойствами и медленно реагирует с водой, образуя гидроксид:

$$Li_2O + H_2O = 2LiOH$$

Растворимость LiOH в воде значительно меньше, чем у гидроксидов других щелочных металлов. Гидроксид лития, подобно гидроксиду магния, при нагревании разлагается на оксид и воду:

$$2LiOH = Li_2O + H_2O$$

В промышленности гидроксид лития получают электролизом водного раствора хлорида лития.

При взаимодействии с кислотными и амфотерными оксидами, а также с кислотами оксид и гидроксид лития образуют соли:

$$Li_2O + 2HCl = 2LiCl + H_2O \qquad LiOH + HCl = LiCl + H_2O$$

$$Li_2O + Al_2O_3 = 2LiAlO_2 \qquad 2LiOH + Al_2O_3 = 2LiAlO_2 + H_2O$$

$$Li_2O + CO_2 = Li_2CO_3 \qquad 2LiOH + CO_2 = Li_2CO_3 + H_2O$$

Соли, образованные оксидом и гидроксидом лития, в большинстве своём растворимы в воде. Исключение составляют LiF, Li_2CO_3, Li_2SiO_3, Li_3PO_4.

7.4. Натрий, калий, рубидий и цезий

Среди щелочных металлов Na и K по содержанию в земной коре являются одними из самых распространённых (натрий – 2,4 мас.%, калий – 2,35 мас.%), а рубидий и цезий относятся к редким элементам, их содержание в земной коре 0,008 мас.%, 0,001 мас.% соответственно, Натрий и калий входят в состав всех силикатных пород, таких как, например, альбит ($Na_2[Al_2Si_6O_{16}]$) и ортоклаз ($K_2[Al_2Si_6O_{16}]$). Из минералов наибольшее значение имеют каменная соль (NaCl), мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), сильвинит ($KCl \cdot NaCl$), карналлит ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Важный минерал цезия – поллуцит ($Cs[AlSi_2O_6]$). Рубидий сопутствует калию, замещая его в сильвините и карналите. Радиоактивный элемент франций получают искусственно. Химия этого элемента малоизучена.

Все щелочные металлы, кроме франция, входят в состав животных и растительных организмов.

7.4.1. Физические и химические свойства натрия, калия, рубидия и цезия

Элементы 1-й группы от Na до Cs в отсутствии воздуха представляют собой серебристо-белые металлы с характерным металлическим блеском (за исключением Cs – желтоватого цвета). Все они мягкие, имеют высокую пластичность и электропроводность. Натрий и калий легче воды, а цезий и рубидий в два раза тяжелее. Температуры плавления металлов невысокие и уменьшаются по подгруппе (табл. 7.2, стр.142).

Из-за повышенной способности к возбуждению электронов в атомах при нагревании пары щелочных металлов и их соединений имеют окраску: Li – карминово-красную, Na – желтую, K – фиолетовую, Rb – светло-розовую, Cs – фиолетово-розовую.

Все эти металлы отличаются очень высокой химической активностью, которая возрастает от Na к Cs. Их стандартные потенциалы лежат в интервале от –2,71 до –3,026 В (табл. 7.2, стр.142).

На воздухе металлы подгруппы натрия быстро покрываются рыхлым слоем, состоящим из оксидов, пероксидов, карбонатов, гидроксидов и других соединений, поэтому Na и K обычно хранят под слоем керосина в запаянных железных ёмкостях, а Rb и Cs – в вакуумированных ампулах.

Металлы подгруппы натрия легко реагируют с большинством неметаллов. Например, в атмосфере фтора и хлора (при наличии в хлоре паров воды) металлы самовоспламеняются при обычных условиях; с бромом все металлы, кроме натрия, реагируют со взрывом, образуя соответствующие галогениды МГ.

Взаимодействуя с кислородом натрий переходит в пероксид Na_2O_2, а K, Rb и Cs образуют супероксиды MO_2

Образование сульфидов M_2S при растирании щелочного металла с серой сопровождается взрывом.

Щелочные металлы образуют интерметаллические соединения с непереходными металлами и с металлами, у которых полностью заполнены предвнешние d-орбитали (элементы подгруппы меди и цинка). С переходными (Ti, V, Cr, Fe и другими) металлами щелочные металлы не реагируют, что позволяет использовать их расплавы как теплоносители в авиационных двигателях и в атомных реакторах.

7.4.2. Получение натрия, калия, рубидия и цезия

В промышленности щелочные металлы чаще всего получают электролизом расплавов их солей. При получении Na электролитом служит смесь 40% NaCl и 60% $CaCl_2$. На катоде образуется смесь натрия и кальция, из которой при охлаждении сначала кристаллизуется Ca, а затем Na.

Калий можно получить при электролизе смеси K_2CO_3 и KCl, однако более чистый металл (~ 99,99%) в промышленности получают по реакции:

$$Na + KCl = K + NaCl$$

Процесс проводят в противоточной колонне, где навстречу друг другу движутся расплав KCl (сверху-вниз) и пары натрия (снизу-вверх).

Рубидий и цезий получают электролизом расплавов их галогенидов.

7.4.3. Водородные соединения натрия, калия, рубидия и цезия

При нагревании в атмосфере водорода натрий и его соседи по группе образуют гидриды МН, имеющие характер типичных солей. Все они в химических реакциях проявляют свойства сильных восстановителей. При нагревании гидриды начинают постепенно разлагаться на простые вещества ещё до начала плавления.

С водой гидриды реагируют с образованием гидроксидов и выделением водорода.

При окислении гидридов кислородом воздуха получаются гидроксиды:

$$2MH + O_2 = 2MOH$$

7.4.4. Кислородные соединения натрия, калия, рубидия и цезия

Оксиды – белые Na_2O и K_2O, жёлтый Rb_2O и оранжевый Cs_2O – химически очень активные вещества, реакционная способность которых увеличивается от Na_2O к Cs_2O. С водой оксиды взаимодействуют с образованием гидроксидов:

$$M_2O + H_2O = 2MOH$$

Пероксиды и супероксиды являются сильными окислителями. Они легко разлагаются водой и разбавленными кислотами, например:

$$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2 + O_2 \quad (M = K, Rb, Cs)$$

$$2MO_2 + 2HCl = 2MCl + H_2O_2 + O_2$$

Реакция пероксида натрия с водой используется при отбеливании различных материалов.

Пероксиды и супероксиды способны поглощать углекислый газ, выделяя при этом кислород:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Это позволяет использовать их как источник кислорода в изолирующих противогазах и в других закрытых системах, таких как подводные лодки и космические корабли.

Озониды – кристаллические вещества красного цвета, обладающие свойствами очень сильных окислителей. Они образуются при действии озона на щелочные металлы или их гидроксиды, например:

$$K + O_3 = KO_3$$

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O + O_2$$

Озониды разлагаются водой с выделением кислорода:

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2$$

Гидроксиды металлов подгруппы натрия MOH – бесцветные твёрдые вещества, очень гигроскопичные. Они хорошо растворяются в воде и спирте. Растворимость в воде увеличивается от NaOH к CsOH.

Водные растворы гидроксидов – сильные основания (щёлочи), причем CsOH – самое сильное из неорганических оснований. В отличие от гидроксида лития при нагревании они не разлагаются.

Щёлочи NaOH и KOH в большом количестве используются в промышленности при производстве мыл, красок, целлюлозы и т. д. Главным способом их получения является электрохимический.

Производство NaOH основано на электролизе концентрированного водного раствора хлорида натрия. При этом на катоде выделяется водород, а на аноде – хлор:

На катоде: $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$

На аноде: $2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$

В растворе образуется щёлочь, которую переводят в твёрдое состояние упариванием.

Соли щелочных металлов, как правило, представляющие собой бесцветные вещества с ионной связью, хорошо растворимы в воде. В водных растворах солей катионы щелочных металлов не гидролизуются.

Практически важными солям являются Na_2CO_3 – кальцинированная сода, её кристаллогидрат ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), $NaHCO_3$ – пищевая сода, K_2CO_3 – поташ, KNO_3 – калийная селитра, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ – сегнетова соль.

7.5. Применение

Наиболее крупными потребителями водорода являются отрасли промышленности, производящие аммиак, соляную кислоту, удобрения. Водород применяют при получении жидкого синтетического топлива, жиров (типа маргарина) и т.д.

Восстановительная активность водорода используется в порошковой металлургии для получения тугоплавких металлов (W, Mo, Re и др.) из их оксидов и галогенидов.

Пламя смеси водорода и кислорода достигает температур 2200^0C, благодаря чему эта смесь используется при сварке и резке тугоплавких металлов и кварца, а также для поддержания высоких температур при промышленном выращивании монокристаллов рубинов, изумрудов из соответствующих оксидных расплавов. Важное практическое значение имеет использование водорода в качестве ракетного топлива. Изотопы водорода – дейтерий и тритий – применяются в атомной энергетике и в научных исследованиях.

Из щелочных металлов наиболее широкое применение находит натрий и его соединения. Натрий используется как теплоноситель в ядерных ректорах. Его соединения (карбонат, сульфит, сульфат, хлорид, гидроксид) используют в бумажной, химической промышленности, при производстве стекла, в металлургии. Карбонат натрия используют в производстве алюминия, в производстве мыла; гидроксид натрия используют в промышленном получении искусственного волокна, красителей, очистке нефтепродуктов. Хлорид натрия – приправа к пище и консервирующее средство в пищевой промышленности.

Соли калия (нитрат, хлорид) применяют в качестве минеральных удобрений.

Металлические калий и натрий широко используются в металлургии при получении металлов, например, для восстановления Ti, Ta, Zr из их солей. Пероксиды натрия и калия применяются в различных процессах неорганического и органического синтеза.

Литий используется для создания алюминий-литиевых сплавов для авиационной и космической техники. Жидкий металлический литий используется в качестве теплоносителя в ядерных реакторах. Фторид и хлорид лития применяются в металлургии как вещества, необходимые для получения шлаков (флюсы). Одной из самых важных на данный момент областей применения лития являются литиевые аккумуляторы, которые способны создавать напряжение от 1,5 до 3,6В (более высокое, чем в других элементах). Аккумуляторы такого типа используются в кардиостимуляторах и портативных компьютерных устройствах.

Рубидий и цезий применяются в фотоэлементах и фотоэлектронных умножителях.

7.6. Вопросы и задачи

1. Какую степень окисления имеют элементы 1-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы элементов 1-й группы.
2. Какие из указанных веществ взаимодействуют с водой:
   а) KClO, NaF, CsO_2, Na_2O_2;
   б) $NaClO_2$, KO_3, Li_2O, Na;
   в) Li_3N, LiF, KO_2, BaO;
   г) Na_2C_2, Li_2SO_3, NaCl, $KClO_3$, K;
   д) Cs_2S, Rb_3P, Li_2O, $CsNO_2$;
   е) NaH, Li_3As, Li, CsH_2PO_2?
   Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Напишите уравнения реакций термического разложения солей: а) хлорат натрия, сульфит натрия; б) гидрокарбонат калия, перхлорат рубидия; в) нитрат лития, гипохлорит цезия; г) бромат натрия, гидроксид лития; д) нитрат калия, хлорит цезия; е) гидросульфит калия, иодат рубидия.
4. В 200 мл воды растворили 1г пероксида натрия. Рассчитайте pH полученного раствора. Изменением объема раствора в результате протекания реакции пренебречь.
5. К 400 мл 2М соляной кислоты добавили 3,4 г гидроксида лития. Рассчитайте pH полученного раствора. Изменением объема раствора в результате протекания реакции пренебречь.
6. В 500 мл воды растворили 2г $KHCO_3$. Раствор прокипятили, а затем охладили до 15^0C. Рассчитайте pH полученного раствора. Изменением объема раствора в результате протекания всех процессов пренебречь.
7. Рассчитайте ΔG^0 реакций при стандартных условиях:
   а) $2K + O_2 = K_2O_2$;
   б) $K + O_2 = KO_2$
   Какой из процессов термодинамически предпочтителен? Какое из кислородных соединений калия образуется преимущественно на воздухе при стандартных условиях и при парциальном давлении кислорода 0,21 атм.?

8. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочке превращений, укажите условия протекания реакций:
   а) $Li \rightarrow Li_3N \rightarrow LiNO_3 \rightarrow Li_2O \rightarrow LiOH \rightarrow LiCl$;
   б) $LiOH \rightarrow Li_2O \rightarrow Li_2CO_3 \rightarrow LiHCO_3 \rightarrow LiNO_3 \rightarrow O_2$;
   в) $Na \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow NaOH \rightarrow NaClO_3$;
   г) $Na \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow Na_2O \rightarrow NaOH \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow NaHSO_3$;
   д) $K \rightarrow KO_2 \rightarrow KOH \rightarrow KIO_3 \rightarrow KI \rightarrow KNO_3$;
   е) $K \rightarrow KOH \rightarrow KClO_3 \rightarrow KCl \rightarrow KNO_3 \rightarrow KNO_2$;
   ж) $Rb \rightarrow RbO_2 \rightarrow Rb_2O \rightarrow Rb_2SO_4 \rightarrow Rb_2S \rightarrow Rb$;
   з) $Rb \rightarrow RbH \rightarrow RbOH \rightarrow RbHS \rightarrow Rb_2S \rightarrow RbI$;
   и) $CsBr \rightarrow CsNO_3 \rightarrow CsNO_2 \rightarrow CsF \rightarrow CsOH \rightarrow CsIO_3$;
   к) $CsH \rightarrow CsOH \rightarrow CsCl \rightarrow CsOH \rightarrow Cs[Al(OH)_4] \rightarrow CsClO_3$.

8. Химия элементов 4-й группы

8.1. Общая характеристика

Переходные металлы титан (Ti), цирконий (Zr), гафний (Hf) и резерфордий (Rf) составляют 4-ю группу периодической системы. Некоторые характеристики этих элементов приведены в таблице 8.1. Валентная электронная конфигурация атомов – $(n–1)d^2ns^2$. Наличие четырёх валентных электронов обусловливает высшую степень окисления +4, которую проявляют все эти элементы. Для титана характерны также и низшие степени окисления +3 и +2, в отличие от его более тяжёлых аналогов циркония и гафния.

Как видно из табл. 8.1, атомы циркония, гафния и резерфордия из-за лантаноидного и актиноидного сжатия имеют почти одинаковый радиус, поэтому их свойства очень близки.

Содержание титана в земной коре составляет 0,6 мас.%. По распространенности он занимает 10 место. Наиболее важные минералы титана - рутил (TiO_2), ильменит ($FeTiO_3$) и перовскит ($CaTiO_3$). Цирконий и гафний – рассеянные элементы. По распространенности они занимают 21-е и 52-е место, их содержание в земной коре 0,02 мас.% и 0,0004 мас.%, соответственно. У циркония есть свои минералы: циркон ($ZrSiO_4$), бадделеит (ZrO_2). Гафний сопутствует цирконию, его содержание в минералах циркония не превышает 2%.

Таблица 8.1

Некоторые характеристики элементов 4-й группы

Свойства	Ti	Zr	Hf	Rf
Валентные электроны	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$	$6d^27s^2$
Металлический радиус атома, нм	0,146	0,160	0,159	0,160
Энергия ионизации, I_1, эВ	6,82	6,84	7,30	–
Электроотрицательность	1,5	1,3	1,3	–
Степени окисления	0, +2, +3, +4	0, (+3), +4	0, (+3), +4	–

8.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Титан, цирконий и гафний представляют собой серебристо-белые металлы, тугоплавкие, пластичные, ковкие, обладающие высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. Некоторые свойства металлов 4-й группы приведены в табл. 8.2. Резерфордий получен искусственно в очень малых количествах (при облучении изотопа плутония ядрами неона), и поэтому он изучен недостаточно.

Таблица 8.2

Свойства металлов 4-й группы

Свойство	Ti	Zr	Hf	Rf
$T_{пл.}$, ^0C	1667	1857	2230	~ 2100
$T_{кип.}$, ^0C	3600	4337	4617	~ 5550
Плотность, г/см^3	4,50	6,50	13,1	~ 18
E^0, В				
$Ti^{+3}+3\bar{e} = Ti$	–1,37	–	–	–
$ЭО^{2+} +2H^{+}+4\bar{e} = Э+ H_2O$	–0,89	–1,57	–1,70	–

Взаимодействие металлов 4-й группы с неметаллами осуществимо только в жёстких высокотемпературных условиях. Большое значение имеет то, в каком виде – монолитном или мелкодисперсном металл участвует в реакции. Так, порошкообразные металлы энергично окисляются до устойчивой степени окисления +4. Причем с галогенами при нагревании, а с кислородом на воздухе:

$$M + 2Г_2 = MГ_4$$

Цирконий и гафний пирофорны, т.е. самовоспламеняются на воздухе:

$$M + O_2 = MO_2$$

При нагревании металлы 4-й группы реагируют с серой, водородом, азотом и углеродом, образуя сульфиды, гидриды, нитриды и карбиды, соответственно, с преимущественно металлическим типом связи:

$$M +2S = MS_2$$

$$M + H_2 = MH_2$$

$$2M + N_2 = 2MN$$

$$M + C = MC$$

Цирконий и гафний обладают меньшей химической активностью по сравнению с титаном, поэтому с неметаллами они реагируют при более высокой температуре.

Титан, цирконий и гафний имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы (табл. 8.2), однако, в обычных условиях они вполне устойчивы по отношению к воде и большинству кислот.

Исключение составляет титан, который в порошкообразном состоянии реагирует с горячей соляной и разбавленной серной кислотами, окисляясь до Ti(+3):

$$2Ti + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

$$2Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 3H_2$$

Цирконий и гафний взаимодействуют с кислотами лишь тогда, когда создаются условия для их окисления до M(+4) и образования при этом прочных анионных комплексов с координационным числом 6, 7 или 8. Так, эти металлы (и титан в том числе) реагирует с концентрированной серной кислотой, смесью азотной и плавиковой кислот, царской водкой:

$$M + 5H_2SO_4 = H_2[M(SO_4)_3] + 2SO_2 + 4H_2O$$

$$3M + 4HNO_3 + 21HF = 3H_3[MF_7] + 4NO + 8H_2O$$

$$3M + 4HNO_3 + 21HCl = 3H_3[MCl_7] + 4NO + 8H_2O$$

С плавиковой кислотой взаимодействуют все металлы 4-й группы с образованием прочных фторидных комплексов:

$$M + 6HF = H_2[MF_6] + 2H_2$$

По отношению к растворам щелочей компактные металлы подгруппы титана устойчивы. Однако, находясь в порошкообразном состоянии, они взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей, например, кислорода, образуя титанаты, цирконаты и гафнаты:

$$M + O_2 + 2KOH = H_2O + K_2MO_3$$

Порошкообразный титан медленно реагирует и с концентрированными растворами щелочей:

$$Ti + 2NaOH + 4H_2O = Na_2[Ti(OH)_6] + 2H_2$$

8.1.2. Получение металлов 4-й группы

Для производства металлического *титана* используют руды, содержащие минералы ильменит и рутил. Первый этап получения титана – «вскрытие» руды – заключается в обработке её хлором в присутствии углерода:

$$2FeTiO_3 + 6C + 7Cl_2 = 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$$

Затем пары $TiCl_4$ пропускают над расплавленным магнием в атмосфере инертного газа – аргона, чтобы защитить полученный титан от окисления:

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Хлорид магния растворяют в воде, отделяя его таким образом от титана. Титан, затем, прессуют и переплавляют в печи.

Процесс получения *циркония* и *гафния* так же, как и титана, основан на переработке руд, содержащих оксиды этих элементов. Первым этапом также является вскрытие этих руд хлорированием, при этом получается смесь хлоридов $ZrCl_4$ и $HfCl_4$. Далее следует очень

важный этап разделения этой смеси. В наши дни для этого используют метод экстракции органическими растворителями, например, трибутилфосфатом. Для восстановления циркония и гафния из их хлоридов используют натрий:

$$MCl_4 + 4Na = 4NaCl + M$$

8.1.3. Кислородные соединения 4-й группы

Все металлы 4-й группы образуют термодинамически устойчивые высшие оксиды $ЭO_2$, что подтверждают их энергии Гиббса образования (табл. 8.3). Помимо этого, титан имеет ещё два менее устойчивых оксида Ti_2O_3 и TiO.

Оксиды MO_2 представляют собой белые кристаллические вещества, имеющие высокие температуры плавления (табл. 8.3). Они образуются при сгорании металлов на воздухе. Безводные оксиды MO_2 получают также прокаливанием гидроксидов:

$$M(OH)_4 = MO_2 + 2H_2O$$

Таблица 8.3

Свойства оксидов MO_2 металлов 4-й группы

Свойства	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
$T_{пл.}$, ^0C	1870	2700	2780
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	–944	–1100	–1117
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	–889	–1101	–1054

В химическом отношении высшие оксиды металлов 4-й группы MO_2 довольно инертны, особенно если предварительно подвергались высокотемпературной обработке. Однако при длительном нагревании (при 300^0C) оксиды MO_2 медленно реагируют с концентрированной серной кислотой:

$$MO_2 + 2H_2SO_4 = H_2[MO(SO_4)_2] + H_2O$$

или

$$MO_2 + H_2SO_4 + 2KHSO_4 = K_2[M(SO_4)_3] + 2H_2O$$

При сплавлении со щелочами, основными оксидами, карбонатами оксиды MO_2 образуют титанаты, цирконаты и гафнаты:

$$MO_2 + 2KOH_{(расплав)} = H_2O + K_2MO_3$$

$$CaCO_3 + MO_2 = CaMO_3 + CO_2$$

$$CaO + MO_2 = CaMO_3$$

Титанаты, цирконаты и гафнаты являются двойными оксидами, их кристаллическая решетка представляет собой плотнейшую упаковку из атомов кислорода, в пустотах которой располагаются катионы обоих металлов. Исключение представляет ортотитанат бария Ba_2TiO_4, где есть обособленный оксоанион TiO_4^{4-}. В воде они необратимо гидролизуются:

$$K_2MO_3 + 3H_2O = M(OH)_4\downarrow + 2KOH$$

В результате гидролиза образуются *гидроксиды $M(OH)_4$*, которые быстро стареют с образованием гидратов оксидов переменного состава $MO_2 \cdot nH_2O$. Гидроксиды можно также получить гидролизом галогенидов, или при взаимодействии титанатов, цирконатов и гафнатов с разбавленными растворами сильных кислот:

$$MCl_4 + 4H_2O = M(OH)_4\downarrow + 4HCl$$

$$K_2MO_3 + 2HCl + H_2O = M(OH)_4\downarrow + 2KCl$$

Свежеосажденные гидроксиды реагируют с концентрированными кислотами, например:

$$M(OH)_4 + 6HCl = H_2[MCl_6] + 4H_2O$$

$$M(OH)_4 + H_2SO_4 = MOSO_4 + 3H_2O$$

С концентрированными растворами щелочей осадки гидроксидов реагируют с образованием комплексов, например:

$$Ti(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Ti(OH)_6]$$

В отличие от циркония и гафния титан образует оксиды, в которых он проявляет низшие степени окисления +3 и +2.

Оксид титана (+3), Ti_2O_3, представляет собой кристаллическое вещество фиолетового цвета. Его получают восстановлением оксида титана (+4) водородом при 1200^0C, а также прокаливанием гидроксида титана (+3) или оксида титана (+4) при температуре не менее 600^0C:

$$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$$

$$2Ti(OH)_3 = Ti_2O_3 + 3H_2O$$

$$4TiO_2 = 2Ti_2O_3 + O_2$$

Оксид Ti_2O_3 химически инертен. Он не взаимодействует с водой и реагирует только с кислотами-окислителями, при этом титан (+3) окисляется до титана (+4):

$$3Ti_2O_3 + 14HNO_3 = 6TiO(NO_3)_2 + 7H_2O + 2NO$$

Из растворов солей титана (+3) при действии щелочей осаждается *гидроксид $Ti(OH)_3$* грязно-фиолетового цвета:

$$TiCl_3 + 3NaOH = Ti(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

При стоянии в отсутствии кислорода он стареет, переходя в гидрат оксида неопределенного состава $Ti_2O_3 \cdot nH_2O$. Гидроксид титана (+3) обладает основными свойствами, он легко взаимодействует с кислотами, образуя соли титана (+3):

$$2Ti(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Ti(OH)_3 + 3HCl = TiCl_3 + 3H_2O$$

Катион Ti^{3+} существует в водном растворе в форме аквакомплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ фиолетового цвета.

Степень окисления +3 у титана неустойчива, поэтому все его соединения являются восстановителями. Так, нитраты щелочных металлов могут восстанавливаться гидроксидом титана (+3) до аммиака:

$$8Ti(OH)_3 + NaNO_3 + 6H_2O = 8Ti(OH)_4 + NH_3 + NaOH$$

Гидроксид титана (+3) окисляется даже кислородом воздуха:

$$4Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ti(OH)_4$$

Оксид титана (+2), TiO, представляет собой твердое вещество золотистого цвета. Его получают, восстанавливая титаном TiO_2 при 1500^0C:

$$TiO_2 + Ti = 2TiO$$

Оксид TiO окисляется разбавленными кислотами до Ti(+3) с выделением водорода:

$$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + H_2 + 2H_2O$$

Гидроксид титана (+2), $Ti(OH)_2$, получают действием щелочи на галогениды титана (+2):

$$TiCl_2 + 2NaOH = Ti(OH)_2 + 2NaCl$$

Этот гидроксид является сильным восстановителем и разлагает воду очень быстро окисляясь до Ti(+3):

$$2Ti(OH)_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_3 + H_2$$

8.2. Галогениды металлов 4-й группы

Тетрагалогениды металлов 4-й группы состава $МГ_4$ известны для всех металлов и всех галогенов. Их получают прямым взаимодействием металлов с галогенами при нагревании, причём скорость реакции увеличивается от титана к гафнию. Тетрагалогениды получают также прокаливанием диоксидов с углём в атмосфере галогена:

$$MO_2 + 2C + 2Г_2 = МГ_4 + 2CO$$

Тетрагалогениды, $МГ_4$, в обычных условиях представляют собой летучие твёрдые вещества, за исключением жидкого $TiCl_4$. Температура плавления и кипения повышается в рядах фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов от титана к цирконию и к гафнию. Фториды имеют более высокие температуры фазовых переходов из-за значительного вклада в связь ионной составляющей.

Тетрагалогениды, $МГ_4$, гигроскопичны, и большинство из них легко гидролизуется даже на воздухе, взаимодействуя с парами воды, например:

$$TiГ_4 + H_2O = TiOГ_2 + 2HГ$$

Частицы $TiOГ_2$, а также HCl образуют белый дым, что используется для создания дымовой завесы при проведении военных действий.

Галогениды растворяются в воде, но в водных растворах гидратированные ионы M(+4) существовать не могут из-за большого заряда, поэтому все растворимые соединения M(+4) необратимо гидролизуются с образованием многоядерных гидроксо- и оксо-комплексов. Эти комплексы имеют неопределенный состав и сложное строение, поэтому их условно обозначают MO^{2+} и называют титанил (TiO^{2+}), цирконил (ZrO^{2+}), гафнил (HfO^{2+}). Ионы MO^{2+} весьма устойчивы, и есть данные, что соответствующие им производные $TiOCl_2$ (хлорид титанила), $ZrOBr_2$ (бромид цирконила) и другие существуют в твёрдом состоянии и имеют солеобразный характер.

Тригалогениды, $МГ_3$, представляют собой окрашенные твёрдые вещества. Их получают обычно восстановлением водородом тетрагалогенидов, например:

$$2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$$

Твердые тригалогениды (за исключением TiF_3) окисляются на влажном воздухе, например:

$$4МГ_3 + O_2 + 2H_2O = 4МОГ_2 + 4HГ$$

В водных растворах в инертной атмосфере $TiГ_3$ довольно устойчивы, а $ZrГ_3$ и $HfГ_3$ восстанавливают воду до водорода:

$$2ZrГ_3 + 8H_2O = 2Zr(OH)_4 + 6HГ + H_2$$

Дигалогениды, $МГ_2$, образует титан со всеми галогенами. Они представляют собой твердые вещества черного цвета и получают их восстановлением тетра- и тригалогенидов, или при прокаливании тригалогенодов, например:

$$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$$

$$2TiBr_3 = TiBr_2 + TiBr_4$$

Устойчивость дигалогенидов понижается в ряду $TiCl_2$ – $TiBr_2$ – TiI_2. Так, $TiCl_2$ плавится при 1035^0C без разложения, а $TiBr_2$ и TiI_2 при температуре выше 400^0C разлагаются на простые вещества.

8.3. Комплексные соединения

Элементы 4-й группы выполняют в комплексных соединениях роль центральных атомов - комплексообразователей с координационным числом 4 или 6 в случае титана и 6, 7, 8 в случае циркония и гафния. Титан имеет меньший радиус, поэтому его комплексы более прочные, чем у Zr и Hf.

Лигандами могут быть фторид-ионы, например, $Na_2[MF_6]$, $Na_3[MF_7]$, $Na_4[MF_8]$, хлорид-ионы, например, $Na_2[TiCl_6]$, сульфат-ионы, например, $H_2[Ti(SO_4)_3]$, а также цианид-, роданид-, нитрат-ионы и другие.

Для М(+4) характерны яркоокрашенные анионные комплексы, где лигандом является пероксид-ион O_2^{2-}. Пероксотитанаты, пероксоцирконаты и пероксогафнаты образуются при взаимодействии соединений М(+4) с пероксидом водорода, например:

$$TiCl_4 + 3H_2O + H_2O_2 = H_4TiO_5 + 4HCl$$

Эта реакция используется для обнаружения соединений титана (+4).

Титан образует комплексные соединения и в низших степенях окисления +3 и +2, например, $K[TiF_4]$, $K_3[TiF_6]$, $K[TiCl_3]$.

8.4. Применение

Титан используют как в качестве легирующих добавок к сплавам, например, к сплавам на основе алюминия и железа, так и в качестве основы конструкционных материалов, способных работать в экстремальных условиях. Титановые сплавы в 3 раза прочнее алюминиевых и в 5 раз магниевых сплавов. Добавка к стали 0,1% титана повышает её твёрдость и эластичность. Такая сталь используется в производстве рельсов, вагонных осей и т.д. Карбид титана применяется для получения сверхпрочных сплавов типа «победит». Нитрид титана используют в качестве покрытий, увеличивающих износостойкость и коррозионную стойкость изделий.

Цирконий и гафний применяются в ядерной технике: цирконий как материал для изготовления некоторых конструкционных элементов ядерных реакторов, а гафний как поглотитель нейтронов.

Среди кислородных соединений наибольшее применения находит ZrO_2, который используют в качестве огнеупорного материала для облицовки печей, а также для изготовления тиглей.

Монокристалл ZrO_2, синтезированный в Физическом институте АН СССР в 1972 году и названный *фианит* (по первым буквам названия института), используется как искусственный бриллиант при изготовлении ювелирный украшений, а также в производстве лазеров.

Содержание титана в человеческом организме составляет примерно 9 мг (наиболее богаты титаном селезенка, надпочечники и щитовидная железа), циркония – (250 – 420) мг (костная и мышечная ткань), данные о содержании в человеческом организме гафния отсутствуют. Известно, что титан – малотоксичен, а цирконий и гафний – не токсичны. Их биологическая роль остается пока не выясненной.

Титан и цирконий обладают большой коррозионной стойкостью и биосовместимостью. Это свойство, наряду с высокими механическими качествами (высокая усталостная прочность при переменных нагрузках, пластичность) позволяет подвергать эти металлы различным видам механической обработки и использовать в качестве внутрикостных фиксаторов, а также внутренних и наружных протезов. Титан и цирконий практически не подвергаются коррозии, и в человеческом теле и легко обрастают мышечной и костной тканью. Кроме того, титан и цирконий немагнитные металлы. Благодаря этому свойству при лечении больных с титановыми и циркониевыми протезами можно применять физиотерапию. Все вышеперечисленные свойства позволяют также использовать титан и цирконий для изготовления хирургических инструментов.

8.5. Вопросы и задачи

1. Какие валентности и степени окисления имеют элементы 4-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 4-й группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 4-й группы.
2. С какими из указанных веществ взаимодействует титан: а) азотная кислота, б) едкий натр; в) гидроксид бария; г) плавиковая кислота; д) соляная кислота; е) смесь азотной и плавиковой кислот; ж) царская водка? Напишите уравнения реакций. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Укажите условия протекания реакций.
3. С какими из указанных веществ взаимодействует цирконий: а) азотная кислота; б) едкий натр; в) гидроксид бария; г) плавиковая кислота; д) соляная кислота; е) смесь азотной и плавиковой кислот; ж) царская водка? Напишите уравнения реакций. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Укажите условия протекания реакций.
4. С какими из указанных веществ взаимодействует гафний: а) азотная кислота; б) едкий натр; в) гидроксид бария; г) плавиковая кислота; д) соляная кислота; е) смесь азотной и плавиковой кислот; ж) царская водка? Напишите уравнения реакций. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Укажите условия протекания реакций.
5. Приведите примеры аквакомплексов, фторидных комплексов, пероксокомплексов титана в характерных для него степенях окисления.
6. Нарисуйте схему генезиса оксидов титана. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих эту схему. Укажите условия каждого процесса.
7. Нарисуйте схему генезиса оксидов циркония. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих эту схему. Укажите условия каждого процесса.
8. Нарисуйте схему генезиса оксидов гафния. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих эту схему. Укажите условия каждого процесса.
9. Какими кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами обладает оксид титана (+3)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия протекания реакций.
10. Какими кислотно-основными свойствами обладает оксид титана (+4)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия протекания реакций.
11. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксид циркония (+4) и оксид гафния (+4)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия протекания реакций.
12. Какими кислотно-основными свойствами обладает гидроксид титана (+4)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия протекания реакций.
13. Какими кислотно-основными свойствами обладает гидроксид циркония (+4)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия протекания реакций.
14. Укажите способ получения из титана (в несколько стадий): а) оксида титана (+3); б) оксида титана (+2). Напишите уравнения реакций. Укажите условия протекания реакций.
15. Укажите способ получения (в несколько стадий) гидроксида титана (+4) из оксида титана (+4). Напишите уравнения реакций. Укажите условия протекания реакций.
16. В виде каких ионов могут существовать металлы 4 группы в высшей степени окисления: а) в водном растворе; б) в водном растворе в присутствии фторид-ионов?

17. В виде каких ионов может существовать в водном растворе титан (+3)?
18. Напишите уравнение гидролиза фторида гафния (+4).
19. Напишите уравнение гидролиза фторида циркония (+4).
20. Напишите уравнение гидролиза хлорида циркония (+4).
21. Напишите уравнение гидролиза сульфата титана (+3).
22. Напишите уравнение гидролиза хлорида титана (+4).
23. Переработка лопаритового концентрата, одним из компонентов которого является оксид титана (+4), основана на взаимодействии его компонентов с газообразным хлором в присутствии кокса при температуре 750–850^{0}C. Рассчитайте ΔG^0 реакции. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции при этих условиях?
24. В 2 л воды растворили 3,68 г бромида титана (+4). Рассчитайте pH полученного раствора, учитывая, что бромид титана (+4) гидролизовался полностью.
25. Какие процессы происходят при стоянии на воздухе подкисленного водного раствора сульфата титана (+3)? ОВР уравняйте методом электронно-ионного баланса. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса каждого процесса окисления сульфата титана (+3).
26. Можно ли использовать водород для получение металлического титана из оксида титана (+4)? При какой температуре процесс будет идти самопроизвольно, если парциальное давление водорода равно 2 атм., а остальные участники процесса находятся в стандартном состоянии?
27. Напишите уравнения реакций, отвечающих цепочкам превращений. Укажите условия их протекания. Назовите все соединения титана.
    а) $Ti \rightarrow TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO(NO_3)_2 \rightarrow Ti(OH)_4 \rightarrow (TiO)SO_4$;
    б) $Ti \rightarrow TiCl_3 \rightarrow Ti(OH)_3 \rightarrow Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 \rightarrow Na_2TiO_3$;
    в) $TiCl_3 \rightarrow TiCl_4 \rightarrow Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3$;
    г) $Ti \rightarrow TiCl_4 \rightarrow TiCl_3 \rightarrow TiOCl_2 \rightarrow Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2$;
    д) $Ti \rightarrow TiCl_3 \rightarrow TiCl_4 \rightarrow TiOCl_2 \rightarrow Ti(OH)_4 \rightarrow H_2[O(SO_4)_2]$;
    е) $ZrO_2 \rightarrow Zr \rightarrow ZrCl_4 \rightarrow Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 \rightarrow Na_2ZrO_3$;
    ж) $ZrO_2 \rightarrow ZrCl_4 \rightarrow Zr \rightarrow H_2[ZrCl_6] \rightarrow Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2$;
    з) $Hf \rightarrow HfO_2 \rightarrow Hf \rightarrow HfCl_4 \rightarrow (HfO)Cl_2 \rightarrow Hf(OH)_4 \rightarrow H_2[HfO(SO_4)_2]$;
    и) $HfO_2 \rightarrow Hf \rightarrow HfBr_4 \rightarrow Hf(OH)_4 \rightarrow HfO_2 \rightarrow BaHfO_3$.

9. Химия элементов 5-й группы

9.1. Общая характеристика

В 5-ю группу входят ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и радиоактивный дубний (Db). Период полураспада наиболее долгоживущего изотопа дубния-262 составляет 34 с, поэтому химия дубния практически не изучена. В таблице 9.1 приведены некоторые свойства элементов 5-й группы.

На валентных орбиталях элементов 5-й группы имеется пять электронов (табл. 9.1), поэтому высшая степень окисления, которую они проявляют, равна +5. Устойчивость низших степеней окисления вниз по группе убывает. У ванадия наиболее устойчива степень окисления +4, а у ниобия и тантала +5.

Таблица 9.1

Некоторые свойства элементов 5-й группы

Свойства	V	Nb	Ta
Валентные электроны	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Металлический радиус, нм	0,134	0,145	0,146
Электроотрицательность	1,63	1,60	1,50
Степени окисления	0, +2, +3, +4, +5	0, +4, +5	0, +4, +5

Размер атома растет при переходе от ванадия к ниобию, а затем почти не меняется вследствие лантаноидного сжатия, поэтому ниобий и тантал, подобно элементам 4-й группы цирконию и гафнию, имеют сходные химические свойства.

В земной коре содержится $2 \cdot 10^{-2}$ мас.% ванадия. Известно более 60 минералов, в состав которых входит ванадий, однако, его крупные месторождения встречаются редко. Наиболее известные из минералов принадлежат к группе алюмосиликатов, например, роскоэлит ($KV_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$), ванадатов, например, ванадит ($Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$) и сульфидов сложного строения, например, патронит ($V^{4+}(S_2^{2-})_2$). Помимо этого, ванадий содержится в продуктах растительного происхождения – углях, битумах, нефти, а также в морской воде и в осадочных породах.

Ниобий и тантал – рассеянные элементы, которые встречаются в виде примесей к рудам других металлов. Их содержание в земной коре примерно одинаково: $3 \cdot 10^{-5}$ мас. % Nb и $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% Ta. Обычно Nb и Ta присутствуют в урансодержащих минералах и рудах редкоземельных элементов в виде оксидов.

9.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Ванадий, ниобий и тантал представляют собой серые тугоплавкие металлы. Их некоторые свойства приведены в таблице 9.2.

Таблица 9.2

Свойства простых веществ 5-й группы

Свойства	V	Nb	Ta
$T_{пл.}$, ^0C	1920	2467	3077
$T_{кип.}$, ^0C	3400	4727	5497
Плотность, г/см^3	6,11	8,57	16,06
Стандартный электродный потенциал, В $M^{2+}+2e^- = M$	–1,175	–	–
Стандартный электродный потенциал, В $M^{3+}+3e^- = M$	–0,858	–1,009	–
Стандартный электродный потенциал, В $M_2O_5 + 10H^+ +10e^- = 2M + 5H_2O$	–0,242	–0,65	–0,81

Все металлы 5-й группы в компактном состоянии химически неактивны, поскольку покрыты защитной оксидной пленкой. При комнатной температуре они не взаимодействует с кислородом, водой, щелочами и неокисляющими кислотами (кроме HF). Однако в порошкообразном состоянии при высоких температурах эти металлы реагируют с большинством неметаллов. Сгорая в кислороде, металлы подгруппы ванадия образуют высшие оксиды:

$$4M + 5O_2 = 2M_2O_5$$

Ванадий реагирует с галогенами, образуя галогениды, степень окисления ванадия в которых зависит от окисляющей способности галогена. Так, фтор, являясь наиболее сильным окислителем среди галогенов, окисляет ванадий до высшей степени окисления:

$$2V + 5F_2 = 2VF_5$$

Хлор окисляет ванадий до степени окисления (+4), а бром и иод – до (+3):

$$V + 2Cl_2 = VCl_4$$

$$2V + 3Br_2 = 2VBr_3$$

$$2V + 3I_2 = 2VI_3$$

Взаимодействие ниобия и тантала с галогенами приводит к образованию высших галогенидов:

$$2M + 5Г_2 = 2MГ_5$$

При повышенных температурах металлы взаимодействуют с серой, углеродом, азотом. При этом образуются сульфиды MS и MS_2, карбиды MC, нитриды MN.

Несмотря на то, что металлы 5-й группы имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы (табл. 9.2), они устойчивы к действию большинства неокисляющих кислот, если только одновременно не происходит образование комплексных соединений. Благодаря образованию прочных фторидных комплексов эти металлы реагируют на холоду с плавиковой кислотой:

$$2M + 12HF = 2H[MF_6] + 5H_2$$

В случае ниобия и тантала образуются также комплексы $[MF_7]^{2-}$ и $[MF_8]^{3-}$, например:

$$2Ta + 14HF = 2H_2[TaF_7] + 5H_2$$

$$2Ta + 16HF = 2H_3[TaF_8] + 5H_2$$

В окисляющих кислотах при нагревании реакция протекает только с ванадием. Так, в концентрированной серной и разбавленной азотной кислотах ванадий окисляется до ванадила VO^{2+}, а в концентрированной азотной кислоте – до ванадина VO_2^+:

$$3V + 10HNO_3 = 3VO(NO_3)_2 + 4NO + 5H_2O$$

$$V + 3H_2SO_{4(конц.)} = VOSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$$

$$3V + 8HNO_{3(конц.)} = 3VO_2NO_3 + 5NO + 4H_2O$$

Все металлы 5-й группы реагируют со смесью азотной и плавиковой кислот, причем скорость реакции уменьшается от ванадия и ниобия к танталу, который проявляет наибольшую устойчивость к действию кислот:

$$3M + 18HF + 5HNO_3 = 3H[MF_6] + 5NO + 10H_2O$$

Хорошим реагентом для перевода ванадия в раствор является не только смесь азотной и плавиковой кислот, но и царская водка:

$$3V + 5HNO_3 + 3HCl = 3VO_2Cl + 5NO + 4H_2O$$

Тантал и ниобий с царской водкой не реагируют.

При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей, например, кислорода, металлы 5-й группы образуют соли ванадаты (+5), ниобаты (колумбаты) (+5), танталаты (+5):

$$4M + 5O_2 + 12KOH = 4K_3MO_4 + 6H_2O$$

9.1.2. Получение металлов 5-й группы

В настоящее время чистый металлический ванадий получают восстановлением кальцием очищенного от примесей V_2O_5:

$$V_2O_5 + 5Ca = 5CaO + 2V$$

Металлические Nb и Ta чаще всего получают металлотермическим восстановлением комплексных фторидов, например:

$$K_2[MF_7] + 5Na = 2KF + 5NaF + M$$

Тантал получают также электролизом расплавов комплексных фторидов.

Ниобий и тантал встречаются в природе совместно, причём их содержание в рудах составляет сотые доли процента. Первоначально руды обогащают, а затем производят либо их спекание со щелочами или карбонатами щелочных металлов, либо разложение плавиковой кислотой, либо хлорирование. Важным этапом является разделение полученных смесей Nb и Ta, которое представляет собой сложную технологическую задачу.

9.1.3. Кислородные соединения элементов 5-й группы

Все металлы 5-й группы образуют высшие *оксиды* M_2O_5, причем их устойчивость в ряду V_2O_5 – Nb_2O_5– Ta_2O_5возрастает, о чем свидетельствует уменьшение $\Delta_fG^0_{298}$ (табл. 9.3).

Наибольшей химической активностью обладает V_2O_5. Его получают нагреванием металла в избытке кислорода или разложением метаванадата аммония:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + H_2O + 2NH_3$$

Оксид V_2O_5 взаимодействует с растворами щелочей, образуя соли – ванадаты (+5), при pH > 13:

$$V_2O_5 + 6KOH = 2K_3VO_4 + 3H_2O$$

С растворами кислот образуются соли, где ванадий входит в состав оксокатиона ванадина VO_2^+ при pH < 3:

$$V_2O_5 + 2HNO_3 = 2VO_2NO_3 + H_2O$$

При промежуточных значениях pH образуются полимерные продукты – изополианионы. Мономерные ионы VO_4^{3-} представляют собой правильные тетраэдры. При понижении pH тетраэдры связываются между собой общей вершиной и превращаются в димеры $V_2O_7^{4-}$, из которых затем образуются циклические или линейные изополианионы, составы которых приведены на рис. 9.1.

Таблица 9.3

Свойства оксидов элементов 5-й группы

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^0C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль
V_2O_5	Красные кристаллы	680	–1552	–1421
VO_2	Синие кристаллы	1545	–720	–665
V_2O_3	Черные кристаллы	1970	–1219	–1139
VO	Серые кристаллы с метал. блеском	1830	–432	–403
NbO_2	Серо-черные кристаллы	2080	–795	–740
Nb_2O_5	Белые кристаллы	1490	–1898	–1764
TaO_2	Серо-черные кристаллы	–	–184	–
Ta_2O_5	Белые кристаллы	1870	–2047	–1912

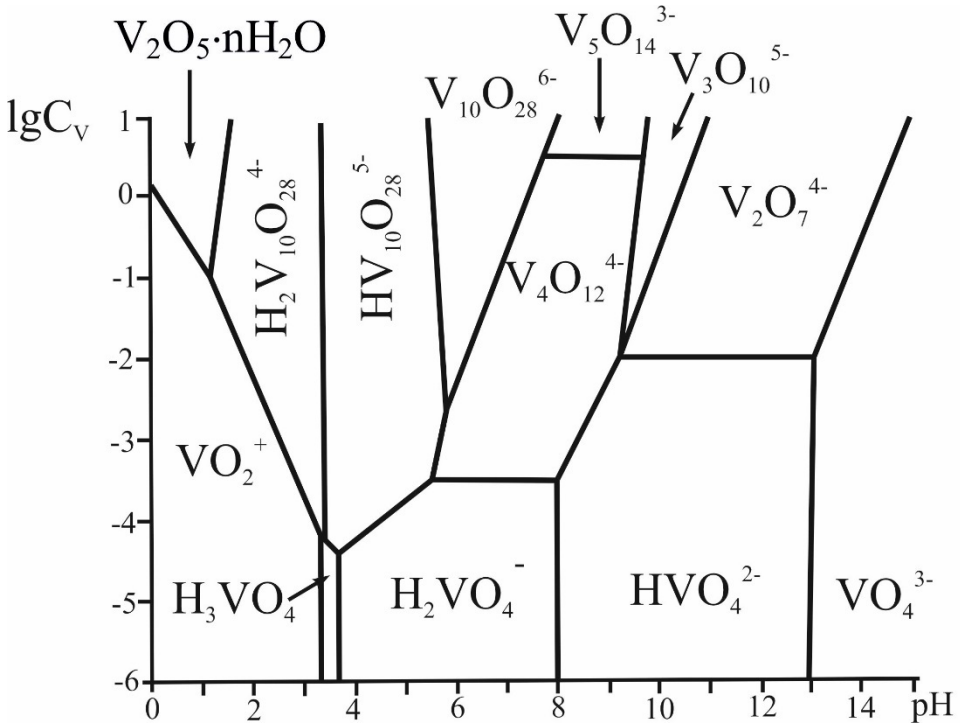


Рис. 9.1 Соотношение различных форм ванадия (+5) в зависимости от его концентрации и pH раствора

Все соединения ванадия +5, в том числе и оксид V_2O_5, являются сильными окислителями. Так, при реакции V_2O_5 с концентрированной соляной кислотой происходит окисление хлорид иона, что приводит к образованию хлора:

$$V_2O_5 + 6HCl_{(конц.)} = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 химически менее активны, чем V_2O_5. Они не реагируют и с водой и водными растворами кислот и щелочей, но при сплавлении со щелочами образуют соли, *ниобаты (колумбаты)* и *танталаты*, соответственно, проявляя тем самым кислотные свойства:

$$M_2O_5 + 2NaOH_{(расплав)} = 2NaMO_3 + H_2O$$

Ниобаты (колумбаты) и танталаты могут иметь различные составы, например, NaM_3O_8, $Na_2M_4O_{11}$, Na_3MO_4, Na_5MO_5 и др. При обработке расплава водой соединения растворяются, образуя, в зависимости от pH, различные оксо- и гидроксоанионы. В сильнощелочных средах преобладают ионы $[MO_2(OH)_4]^{3-}$, которые при понижении pH объединяются в изополианионы $[M_6O_{19}]^{8-}$.

При сплавлении с гидросульфатом оксиды M_2O_5 проявляют основные свойства, образуя соли, где ниобий и тантал существуют в виде оксокатионов, например:

$$Nb_2O_5 + 4KHSO_{4(расплав)} = Nb_2O_3(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O\uparrow$$

Оксидам M_2O_5 соответствуют *гидраты оксидов* $M_2O_5 \cdot nH_2O$, которые образуются в виде студенистых белых осадков при нейтрализации щелочами водных растворов пентагалогенидов ниобия и тантала:

$$2MCl_5 + (n - 5)H_2O + 10NaOH = M_2O_5 \cdot nH_2O + 10NaCl$$

Состав осадков зависит от условий проведения реакций. При их хранении или нагревании протекают процессы старения, которые заканчиваются образованием оксидов M_2O_5.

Оксиды состава MO_2 образуют все металлы 5-й группы.

Оксид VO_2 представляет собой кристаллическое вещество синего цвета. Его получают осторожным восстановлением высшего оксида V_2O_5, например, оксидом углерода (+2), сернистым газом или избытком щавелевой кислоты при нагревании:

$$V_2O_5 + CO = 2VO_2 + CO_2$$

$$V_2O_5 + SO_2 = 2VO_2 + SO_3$$

$$V_2O_5 + H_2C_2O_4 = 2VO_2 + 2CO_2 + H_2O\uparrow$$

Оксид NbO_2 получают восстановлением пентоксида водородом или углеродом при температуре выше 900^0C:

$$Nb_2O_5 + H_2 = 2NbO_2 + H_2O\uparrow$$

Диоксид ванадия VO_2 – амфотерное соединение, у которого основные и кислотные свойства выражены довольно сильно. Он нерастворим в воде, но реагирует с растворами щелочей и кислот.

При нагревании со щелочами образуются соли – ванадаты (+4):

$$3VO_2 + 2KOH = K_2[V_3O_7] + H_2O$$

Ванадаты (+4) представляют собой вещества бурого цвета, устойчивые в щелочной среде, все анионы ванадия (+4) являются полимерами. Их состав зависит от pH среды. В слабощелочной среде ванадат (+4) существует преимущественно в форме $[V_3O_7]^{2-}$. При pH = 9 – 13 ванадат $[V_3O_7]^{2-}$ превращается в анион $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ с более сложной структурой. Сплавлением VO_2 с гидроксидами или оксидами активных металлов получены ванадаты (+4) других составов, например, $CaVO_3$, CaV_2O_5, CaV_4O_9.

В кислотах VO_2 растворяется легче, чем в щелочах. При этом образуются соли, в водных растворах которых V(+4) присутствует в виде иона оксованадия (+4) (ванадила, VO^{2+}). Этот ион существует в водных растворах в виде аквакомплекса $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ ярко-синего цвета:

$$VO_2 + 2H^+ + 4H_2O = [VO(H_2O)_5]^{2+}$$

При добавлении щёлочи к раствору соли ванадила получают коричневый осадок гидроксида $VO(OH)_2$:

$$VOSO_4 + 2KOH = VO(OH)_2 + K_2SO_4$$

Гидроксид $VO(OH)_2$ характеризуется как амфотерное соединение. Он легко реагирует с кислотами, образуя сине-голубой раствор солей ванадила VO^{2+}:

$$VO(OH)_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + 2H_2O$$

При добавлении щёлочи к осадку гидроксида оксованадия (+4) образуются ванадаты (+4), например:

$$18VO(OH)_2 + 12KOH = K_{12}V_{18}O_{42} + 24H_2O$$

Оксид ванадия (+4) и его производные соединения обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Действием восстановителя на них можно получить производные ванадия в низших степенях окисления, например:

$$2VOSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O$$

Окислители переводят соединения ванадия (+4) в ванадаты (+5) или в ванадин VO_2^+, например:

$$5VOSO_4 + KMnO_4 + 6H_2O = 5HVO_3 + MnSO_4 + KHSO_4 + 3H_2SO_4$$

$$2VOSO_4 + Na_2O_2 + 8NaOH = 2Na_3VO_4 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$$

Оксиды NbO_2 и TaO_2 химически инертны. Они не растворимы в воде и кислотах. С горячими растворами щелочей они взаимодействуют только в присутствии окислителя.

В отличие от ниобия и тантала, ванадий образует и другие оксиды, в которых проявляет характерные для него степени окисления +2 и +3. С уменьшением степени окисления ванадия убывают кислотные свойства оксидов и гидроксидов (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Оксиды и гидроксиды ванадия

Степень окисления ванадия	Формула оксида	Формула гидроксида	Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида
+2	VO	$V(OH)_2$	Основный
+3	V_2O_3	$V(OH)_3$	Основный
+4	VO_2	$VO(OH)_2$	Амфотерный
+5	V_2O_5	H_3VO_4	Амфотерный с преобладанием кислотных свойств

Оксид ванадия (+3), V_2O_3, можно получить восстановлением высшего оксида углеродом, водородом, или аммиаком при температуре ~450^0C:

$$V_2O_5 + 2C = V_2O_3 + 2CO$$

$$3V_2O_5 + 4NH_3 = 3V_2O_3 + 2N_2 + 6H_2O$$

Оксид V_2O_3 проявляет слабую амфотерность с существенным преобладанием основных свойств. Он растворяется в кислотах с образованием ионов V^{3+} зелёного цвета, существующих в водных растворах в виде аквакомплекса $[V(H_2O)_6]^{3+}$:

$$V_2O_3 + 3H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Этот оксид не взаимодействует с растворами щелочей. Слабые кислотные свойства V_2O_3 проявляются при его сплавлении с оксидами металлов, при этом образуются соли-ванадаты, например, $LiVO_2$, $NaVO_2$:

$$Li_2O + V_2O_3 = 2LiVO_2$$

Гидроксид $V(OH)_3$, представляющий собой рыхлый осадок грязно-зелёного цвета, получают при действии щелочей на соли V(+3), например:

$$VCl_3 + 3NaOH = V(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Гидроксид $V(OH)_3$ растворяется в кислотах:

$$2V(OH)_3 + 3H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Он является сильным восстановителем, на воздухе легко окисляется до гидроксида ванадия (+4):

$$4V(OH)_3 + O_2 = 4VO(OH)_2 + 2H_2O$$

Соли ванадия (+3) также легко окисляются до V(+4):

$$5V_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 10VOSO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Действием сильных восстановителей, например, цинком в кислой среде, V(+3) может быть переведён в состояние V(+2):

$$V_2(SO_4)_3 + Zn = 2VSO_4 + ZnSO_4$$

Оксид ванадия (+2), VO, представляет собой чёрное кристаллическое вещество. Получить оксид VO можно восстановлением высшего оксида при нагревании:

$$V_2O_5 + 3H_2 = 2VO + 3H_2O$$

Оксид VO обладает основными свойствами. Он медленно взаимодействует с разбавленными кислотами с образованием иона V^{2+}, который существует в водном растворе в виде аквакомплекса $[V(H_2O)_6]^{2+}$ фиолетового цвета:

$$VO + H_2SO_4 = VSO_4 + H_2O$$

Как и все соединения V(+2), оксид VO – сильный восстановитель. Он окисляется азотной кислотой до ванадина:

$$VO + 2HNO_3 = VO_2NO_3 + H_2O + NO$$

В отсутствие окислителей VO разлагает воду, восстанавливая её до H_2:

$$2VO + 4H_2O = 2V(OH)_3 + H_2$$

Гидроксид ванадия (+2), $V(OH)_2$, образуется в виде осадка коричневого цвета при добавлении щелочей к растворам солей V(+2):

$$VCl_2 + 2NaOH = V(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Гидроксид $V(OH)_2$, обладающий сильными восстановительными свойствами, сразу после получения окисляется водой до $V(OH)_3$:

$$2V(OH)_2 + 2H_2O = 2V(OH)_3 + H_2$$

Под действием окислителей все соли V(+2) также повышают свою степень окисления до V(+3), и при этом раствор изменяет окраску с фиолетового на зеленый, присущего V^{3+}:

$$10VSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5V_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

9.2. Комплексные соединения

На комплексообразование металлов 5-й группы в степени окисления +5 оказывает влияние наличие очень прочных ковалентных связей с кислородом M — O. В водных растворах оно приводит к объединению мономерных катионов и анионов в полимерные изополисоединения и препятствует комплексообразованию. Однако вследствие близости радиусов и электроотрицательности кислорода и фтора, возможна замена связи M — O на M — F. Так, действием концентрированных растворов плавиковой кислоты и её солей оксокатионы и оксоанионы ванадия (+5), ниобия (+5) и тантала (+5) переводят во фторидные комплексы $[MF_6]^-$, $[MF_7]^{2-}$ и $[MF_8]^{3-}$.

Самым сильным комплексообразователем в 5-й группе является V^{3+}. Известно множество устойчивых комплексных соединений, многие из которых стабилизируют эту степень окисления ванадия, например, $K_3[VF_6]$, $K_3[VCl_6]$, $K_3[V(CN)_6]$, $K_3[V(SCN)_6]$ и др. Получены квасцы $K[V(SO_4)_2]\cdot 12\ H_2O$, в которых V (+3) устойчив к окислению кислородом воздуха.

9.3. Применение

Ванадий применяется, в основном, как легирующая добавка к сталям, придающая им высокую ковкость и сопротивляемость ударам (броневая сталь), а также как раскислитель, выводящий из расплавленной стали кислород и другие неметаллические примеси, ухудшающие её свойства.

Металлические ниобий и тантал – важные легирующие добавки к сталям, придающие им стойкость к коррозии и жаропрочность. Из таких сталей изготовляют детали машин (лопасти турбин для ГЭС). Практически важным качеством Nb и Ta является их устойчивость к щелочным реагентам. Поэтому только в сосудах из танталовой фольги можно проводить восстановление оксидов редкоземельных элементов (+3) металлотермическим способом и получать чистые, не загрязнённые примесями тантала металлы. Ниобий и тантал находят применение как химически стойкие вещества; из них производят детали аппаратуры, работающей в агрессивных средах – тигли, реакторы, баки, змеевики.

Некоторые соединения ниобия и тантала обладают ценными свойствами, например, карбиды по твёрдости не уступают алмазу, поэтому их используют в машиностроении для обработки металлов. Сплавы ниобия и тантала используются для изготовления элементной базы мобильных телефонов и компьютеров.

9.4. Вопросы и задачи

1. Какие степени окисления имеют элементы 5-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 5-й группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 5-й группы.
2. Почему ванадий не взаимодействует с соляной кислотой, а в плавиковой растворяется? Напишите уравнение реакции. Уравняйте методом электронно-ионного баланса. Назовите комплексный анион, образующийся в этой реакции.
3. Ниобий и тантал, в отличие от ванадия, не взаимодействуют с азотной кислотой, но в присутствии плавиковой кислоты растворяются в азотной кислоте. Напишите уравнения этой реакции. Уравняйте методом электронно-ионного баланса. Назовите комплексные анионы, образующиеся в этой реакции.
4. Почему ниобий не взаимодействует с соляной кислотой, а в плавиковой растворяется? Напишите уравнение реакции. Уравняйте методом электронно-ионного баланса. Назовите комплексные анионы, которые могут образоваться в этой реакции.
5. Какие из оксидов ванадия реагируют с растворами щелочей? Напишите уравнения реакций. Назовите соединения ванадия.
6. Напишите уравнения реакций оксида ванадия (+5): а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированной соляной кислотой; в) с иодоводородной кислотой. Какие из реакций являются окислительно-восстановительными? Уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Рассчитайте ΔrG^0 для окислительно-восстановительных реакций с участием V_2O_5.
7. Из каких соединений тантала можно получить танталат натрия? Напишитеуравнения реакций.
8. Из каких соединений ниобия можно получить колумбат натрия? Напишите уравнения реакций.
9. В 1 л буферного раствора, pH которого равен 11, добавили 0,1 моля ортованадата калия K_3VO_4. В какую форму перейдет ортованадат-ион в этом растворе? Какая форма ванадия (+5) образуется при разбавлении полученного раствора в 100 раз? Напишите уравнения реакций перехода ванадия (+5) из одной формы в другую. Используйте для ответа рис.9.1 (стр.169).
10. В 1 л буферного раствора, pH которого равен 3,5, добавили 1 моль ортованадата калия K_3VO_4. В какую форму перейдет ортованадат-ион в этом растворе? Какая форма ванадия (+5) образуется при разбавлении полученного раствора в 1000 раз? Напишите уравнения реакций перехода ванадия (+5) из одной формы в другую. Используйте для ответа рис.9.1 (стр.169).
11. В 10 л буферного раствора, pH которого равен 2, добавили 0,01 моль ортованадата калия K_3VO_4. В какую форму перейдет ортованадат-ион в этом растворе? Какая форма ванадия (+5) образуется при добавлении щелочи в полученный раствор, если pH при этом изменится до 3? (Изменением объема раствора пренебречь.) Напишите уравнения реакций перехода ванадия (+5) из одной формы в другую. Используйте для ответа рис. 9.1 (стр.169).
12. В 1 л буферного раствора, pH которого равен 7, добавили 0,5 моль ортованадата калия K_3VO_4. В какую форму перейдет ортованадат-ион в этом растворе? Какая

форма ванадия (+5) образуется при добавлении щелочи в полученный раствор, если pH при этом изменится до 12? (Изменением объема раствора пренебречь.) Напишите уравнения реакций перехода ванадия (+5) из одной формы в другую. Используйте для ответа рис. 9.1 (стр.169).

13. В 10 л буферного раствора, pH которого равен 11, добавили 1 моль ортованадата калия K_3VO_4. В какую форму перейдет ортованадат-ион в этом растворе? Какая форма ванадия (+5) образуется при разбавлении полученного раствора в 20 раз? Напишите уравнения реакций перехода ванадия (+5) из одной формы в другую. Используйте для ответа рис.9.1 (стр.169).
14. Что произойдет, если 0,1 раствор ортованадата натрия добавить к растворам, содержащим: а) хлорид-ионы при pH = 1; б) гидроксид-ионы при pH = 11; в) H_2O_2 при pH=0. Напишите уравнения соответствующих реакций.
15. Порошок ванадия нагрели в атмосфере хлора. Продукт реакции прореагировал с горячей водой с образованием желто-коричневого осадка. Этот осадок амфотерен: он может раствориться как в щелочи (например, в гидроксиде натрия), так и в кислоте (например, в соляной). Назовите соединения ванадия. Напишите уравнения реакций.
16. Металл, полученный при сплавлении оксида ванадия (+5) с кальцием, растворили в разбавленной азотной кислоте и получили синий раствор. Если к полученному раствору добавить избыток соляной кислоты и порошок цинка, то через некоторое время раствор станет зеленым, а затем фиолетовым. Напишите уравнения реакций. ОВР уравняйте методом электронно-ионного баланса.
17. При добавлении серной кислоты к раствору ортованадата аммония образуется кирпично-красный осадок. Этот осадок растворяется в щелочах (например, NaOH) с образованием бесцветных растворов, содержащих ортованадат-ионы. При подкислении этих растворов протекает последовательность реакций, в результате которых образуеются изополианионы. В сильнокислых средах образуется катион диоксованадий (+5). Напишите уравнения реакций.
18. Смесь оксида ванадия (+5) и угля нагрели. При растворении образовавшегося оксида в серной кислоте получили раствор соли зеленого цвета. При добавлении к этому раствору щелочи выпадает осадок грязно-зеленого цвета, который при стоянии на воздухе окисляется до гидроксида ванадила. Напишите уравнения реакций. ОВР уравняйте методом электронно-ионного баланса.
19. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочке превращений, укажите условия протекания реакций, назовите соединения ванадия, ниобия и тантала:
    а) $NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V \rightarrow VO_2Cl \rightarrow VCl_2 \rightarrow V(OH)_2$;
    б) $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VCl_3 \rightarrow V(OH)_3 \rightarrow VO(OH)_2 \rightarrow (VO_2)_2SO_4$;
    в) $V \rightarrow VO(NO_3)_2 \rightarrow VO(OH)_2 \rightarrow VOSO_4 \rightarrow V(OH)_2 \rightarrow V(OH)_3$;
    г) $Nb \rightarrow Nb_2O_5 \rightarrow Nb \rightarrow K_3NbO_4 \rightarrow Nb_2O_5 \cdot nH_2O \rightarrow NaNbO_3$;
    д) $KNbO_3 \rightarrow Nb_2O_5 \rightarrow NbCl_5 \rightarrow Nb_2O_5 \cdot nH_2O \rightarrow Nb_2O_5 \rightarrow Nb_2O_3(SO_4)_2$;
    е) $Ta \rightarrow TaBr_5 \rightarrow Ta_2O_5 \cdot nH_2O \rightarrow KTaO_3 \rightarrow Ta_2O_5 \cdot nH_2O \rightarrow Ta$;
    ж) $Ta_2O_5 \rightarrow TaO_2 \rightarrow Ta \rightarrow TaCl_5 \rightarrow Ta_2O_5 \cdot nH_2O \rightarrow KTaO_3$.

10. Химия элементов 6-й группы

10.1. Общая характеристика

В шестую группу входят хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W), сиборгий (Sg). Сиборгий был получен искусственно в малых количествах, и его химия практически не изучена. Валентные электроны этих элементов расположены на *(n-1)d-* и *ns*-орбиталях (табл. 10.1). Из табл. 10.1 видно, что для элементов 6-й группы характерно многообразие степеней окисления, причем для хрома наиболее устойчиво состояние Cr(+3). Соединения Mo(+3) менее устойчивы. Молибден в этой степени окисления практически не образует простых солей, известен только метафосфат $Mo(PO_3)_3$. Стабилизирующее действие на Mo(+3) оказывают лиганды Cl^-, NCS^-, CN^-, поэтому он существует преимущественно в виде комплексных соединений, например, $K_4[Mo(CN)_7]\cdot 2H_2O$. В настоящее время известны три галогенида W(+3), за исключением фторида. У молибдена и вольфрама наиболее устойчива высшая степень окисления +6.

Таблица 10.1

Некоторые свойства элементов 6-й группы

Свойство	Cr	Mo	W	Sg
Валентные электроны	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$	$6d^4 7s^2$
Металлический радиус атома, нм	0,127	0,139	0,140	0,160
Электроотрицательность	1,6	2,2	2,4	–
Степени окисления	0, (+1), +2, +3, +4, (+5), +6	0, +3, +4, (+5), +6	0, +3, +4, (+5), +6	–

Размеры атомов возрастают от Cr к Mo и очень мало меняются при переходе от Mo к W вследствие лантаноидного сжатия (табл. 10.1). Однако сходство в свойствах у соединений Mo и W меньше, чем элементов 4-й группы Zr и Hf или у элементов 5-й группы Nb и Ta.

10.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Хром**,** молибден и вольфрам представляют собой серебристые металлы. Некоторые их свойства приведены в табл. 10.2. Температуры плавления и кипения, а также плотность от хрома к вольфраму возрастают, причем вольфрам принадлежит к числу наиболее тяжелых и тугоплавких металлов.

В порошкообразном состоянии хром, молибден и вольфрам окисляются многими неметаллами, например:

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$$

$$2M + 3O_2 = 2MO_3 \ (M = Mo, W)$$

При нагревании серы с хромом можно получить CrS и Cr_2S_3. Молибден и вольфрам при взаимодействии с серой образуют сульфиды MS_2.

Как и в других побочных подгруппах, с ростом порядкового номера элемента химическая активность металлов в ряду Cr – Mo – W убывает. Так, хром растворяется при нагревании в разбавленных кислотах HCl и H_2SO_4, окисляясь до Cr (+2), например:

$$Cr + H_2SO_4 = CrSO_4 + H_2$$

Таблица 10.2

Свойства простых веществ 6-й группы

Свойства	Cr	Mo	W
$T_{пл.}$, ^0C	1875	2620	3395
$T_{кип.}$, ^0C	2680	4800	5900
Плотность, г/см^3	7,19	10,2	19,3

С кислотами-окислителями при комнатной температуре хром не реагирует. При нагревании хром и молибден реагируют с концентрированной серной кислотой:

$$2Cr + 6H_2SO_{4(конц.)} = Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$Mo + 4H_2SO_{4(конц.)} = H_4[Mo(SO_4)O_4] + 3SO_2 + 2H_2O$$

Вольфрам не окисляется концентрированной серной кислотой.

Несмотря на то, что молибден и вольфрам в ряду напряжений стоят до водорода, в кислотах-неокислителях они не растворяются. Смесь горячей азотной и плавиковой (или соляной) кислот переводит их в раствор:

$$M + 4HF + 2HNO_3 = H_2[MO_2F_4] + 2NO + 2H_2O \quad (M = Mo, W)$$

Молибден, в отличие от вольфрама, реагирует со смесью горячих концентрированных растворов азотной и серной кислот и царской водкой.

Хром, молибден и вольфрам не реагируют с растворами щелочей, однако в присутствии сильных окислителей взаимодействуют с расплавами щелочей:

$$M + 3KNO_3 + 2KOH = K_2MO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

10.1.2. Кислородные соединения элементов 7-й группы

Элементы 6-й группы образуют оксиды различных стехиометрических составов. Свойства некоторых оксидов приведены в таблице 10.3. Устойчивость оксидов MO_3 возрастает в ряду CrO_3 – MoO_3 – WO_3, о чем свидетельствует уменьшение их $\Delta_f G^0$ в этом ряду (табл. 10.3).

Таблица 10.3

Свойства оксидов элементов 6-й группы

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
CrO_3	Красные кристаллы	197	Разлагается при 200^0C	–590	–513
CrO_2	Черные кристаллы	Разлагается при 400^0C	–	–588	–535
Cr_2O_3	Темно-зеленые кристаллы	2260	~4000	–1141	–1059
CrO	Черные кристаллы	Разлагается при 700^0C	–	–335	–316
MoO_2	Фиолетово-черные кристаллы	*	–	–590	–534
MoO_3	Зеленовато-белые кристаллы	810	1300	–745	–668
WO_2	Коричневые кристаллы	1270	Разлагается при 1530^0C	–590	–534
WO_3	Желто-зеленые кристаллы	1471	~1850	–843	–764

*– диспропорционирует на Mo и MoO_3 при 1000^0C

Оксиды MO_3 обладают кислотными свойствами. С водой взаимодействует только CrO_3, образуя хромовую кислоту. Оксиды MoO_3 и WO_3 с водой не реагируют. Их кислотные свойства проявляются в реакциях со щелочами так же, как и у CrO_3:

$$2NaOH + MO_3 = Na_2MO_4 + H_2O$$

Окислительные свойства оксида CrO_3 и других соединений Cr(+6) значительно сильнее, чем у MoO_3 и WO_3, поскольку у хрома более устойчива степень окисления +3, а молибден и вольфрам уже находятся в устойчивых состояниях Mo(+6) и W(+6).

Оксиды MO_2 также образуют все элементы 6-й группы. Наиболее важен из них CrO_2, который обладает ферромагнитными свойствами и используется в производстве элементов памяти компьютеров. Этот оксид проявляет слабые кислотные свойства.

Из оксидов хрома наиболее устойчив Cr_2O_3, обладающий наименьшей энергией Гиббса образования (табл. 10.3). Оксид Cr_2O_3 химически инертен, он не взаимодействует с водными растворами кислот и щелочей. Свои амфотерные свойства Cr_2O_3 проявляет при сплавлении со щелочами или основными оксидами, и с гидросульфатами, например:

$$Cr_2O_3 + 2NaOH_{(тв)} = 2NaCrO_2 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 6NaHSO_{4(тв)} = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 3Na_2SO_4$$

Оксид хрома CrO довольно неустойчив по сравнению с другими оксидами хрома, он легко окисляется кислородом воздуха до Cr_2O_3. Оксид хрома (II) проявляет основные свойства, взаимодействуя с кислотами в инертной атмосфере:

$$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$$

Таким образом, в ряду оксидов хрома CrO – Cr_2O_3 – CrO_2 – CrO_3 с увеличением степени окисления наблюдается рост кислотных свойств.

10.2. Хром

Среди элементов 6-й группы хром наиболее распространен в природе. Его содержание в земной коре составляет 0,012 мас.%.

Хром встречается в природе в виде кислородных соединений. Он может образовывать самостоятельные месторождения, а также входить в состав полиметаллических руд. Самый распространённый минерал хрома – хромистый железняк (хромит), $Fe(CrO_2)_2$; вторая по значению руда – крокоит – хромат свинца, $PbCrO_4$.

10.2.1. Физические и химические свойства хрома

Хром обладает довольно высокой температурой плавления 1875^0C. При нагревании он не претерпевает полиморфных превращений.

В химическом отношении хром довольно инертен. В обычных условиях он устойчив по отношению к воде, хотя имеет отрицательный стандартный электродный потенциал. Это объясняется его пассивацией вследствие образования на его поверхности тонкой оксидной плёнки по составу близкой к Cr_2O_3. Если эта плёнка разрушается термически или химическим путем, хром способен достаточно активно вступать в реакции. Например, при 600^0C хром взаимодействует с парами воды, окисляясь до Cr_2O_3:

$$2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2$$

Хром в виде стружки или порошка сгорает в кислороде при 400^0C с образованием Cr_2O_3.

При высокой температуре хром может окисляться и другими неметаллами, например, при пропускании хлора над раскалённым металлом образуется хлорид хрома (+3) красного цвета:

$$2Cr + 3Cl_2 = 2CrCl_3$$

Подобным образом можно получить и другие тригалогениды хрома: $CrBr_3$, CrI_3, CrF_3.

Действием галогеноводородов на металл получают дигалогениды хрома, например:

$$Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$$

Сплавлением в вакууме при 1000^0C стехиометрических количеств порошка хрома и серы можно получить сульфиды хрома (+2) и (+3):

$$Cr + S = CrS$$

$$2Cr + 3S = Cr_2S_3$$

При очень высоких температурах в атмосфере инертного газа можно синтезировать нитриды CrN и Cr_2N, карбиды хрома $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_3C_2. Эти соединения представляют собой фазы внедрения – вещества, в которых неметаллы занимают пустоты в кристаллической структуре металлов.

При высокой температуре в хроме растворяется некоторое количество водорода, гидриды при этом не образуются.

Хром имеет отрицательный стандартный электродный потенциал ($E^0(Cr^{2+}/Cr)$ = –0,913В). Он растворяется в разбавленной серной кислоте и галогеноводородных кислотах, вытесняя из них водород, например:

$$Cr + 2HBr = CrBr_2 + H_2$$

Если эта реакция проводится на воздухе, образующийся катион Cr^{2+} голубого цвета, очень быстро окисляется кислородом до Cr^{3+} зелёного цвета:

$$4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

По этой причине растворение хрома в неокисляющих кислотах следует проводить в сосудах, закрытых пробкой с клапаном Бунзена, устройство которого препятствует проникновению кислорода в сосуд.

Концентрированная серная кислота при нагревании реагирует с порошкообразным хромом, окисляя его до Cr^{3+}. Азотная кислота любой концентрации пассивирует хром.

10.2.2. Получение хрома

Основное сырьё для получения хрома – хромистый железняк. Процесс получения из него хрома включает несколько стадий. Сначала из хромита получают хорошо растворимый в воде хромат:

$$4Fe(CrO_2)_2 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Затем хромат переводят в дихромат, который восстанавливают углем до Cr_2O_3:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + CO + Na_2CO_3$$

Чистый металлический хром получают электролизом расплава солей или с помощью алюмотермии:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 2Cr$$

10.2.3. Кислородные соединения хрома

В соединениях с кислородом хром проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 образуя соответствующие оксиды: CrO, Cr_2O_3, CrO_2 и CrO_3.

Оксид хрома (+2), CrO – вещество чёрного цвета, которое очень трудно получить, поскольку эта степень окисления для хрома неустойчива, и все соединения Cr(+2) проявляют сильные восстановительные свойства.

Синтез CrO обычно включает в себя стадию окисления на воздухе металлического хрома, который растворён в ртути. Осторожным обезвоживанием $Cr(OH)_2$ в атмосфере восстановителя также можно получить CrO, однако, в этих условиях он начинает диспропорционировать:

$$3CrO = Cr_2O_3 + Cr$$

Оксид хрома (+2) проявляет основные свойства, растворяясь в кислотах. Соли Cr (+2) имеют голубую окраску, характерную для аквакомплекса $[Cr(H_2O)6]^{2+}$.

Гидроксид $Cr(OH)_2$ – вещество жёлтого цвета, обладающее основными свойствами. В чистом виде его трудно получить из-за сильных восстановительных свойств Cr(+2), даже если реакцию проводить под слоем бензола или в закрытом сосуде, снабжённым клапаном Бунзена:

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Полученный таким образом осадок гидроксида имеет коричневый цвет из-за содержания в нём примеси хрома в более высоких степенях окисления.

Восстановительные свойства Cr^{2+} настолько сильны, что при отсутствии окислителя он восстанавливает воду, постепенно разлагая её с выделением водорода:

$$2CrCl_2 + 2H_2O = 2CrOHCl_2 + H_2$$

Оксид хрома (+3), Cr_2O_3, является самым устойчивым соединением хрома. Он представляет собой тёмно-зелёный порошок с металлическим блеском, имеющий структуру корунда (α-Al_2O_3).

Оксид Cr_2O_3 можно получить окислением на воздухе мелкодисперсного хрома, а также восстановлением углём или термолизом некоторых его соединений:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

$$4Na_2Cr_2O_7 = 4Na_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

Оксидхрома Cr_2O_3 тугоплавокихимически инертен. Он не реагирует ни с водой, ни с растворами кислот и щелочей. Свои амфотерные свойства он проявляет в реакциях, идущих в расплавах. При сплавлении Cr_2O_3 с дисульфатом калия образуется сульфат хрома (+3), что является признаком его основных свойств:

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_{7(тв.)} = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

Сплавление Cr_2O_3 с оксидами, гидроксидами щелочных металлов или карбонатами приводит к получению хроматов (+3) (*хромитов*), что является проявлением кислотных свойств:

$$Cr_2O_3 + CaO = Ca(CrO_2)_2$$

$$Cr_2O_3 + 2NaOH = 2NaCrO_2 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaCrO_2 + CO_2$$

При растворении в воде хромиты полностью гидролизуются:

$$NaCrO_2 + 2H_2O = Na[Cr(OH)_4]$$

Хромиты являются смешанными оксидами, в их кристаллической решетке нет обособленных ионов CrO_2^-.

Гидроксид хрома (+3), $Cr(OH)_3$, получается в виде голубовато-серого осадка при взаимодействии растворов солей Cr(+3) со щелочами или гидроксидом аммония:

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

Гидроксид хрома (+3) постепенно стареет, образуя гидрат переменного состава $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ и теряя при этом химическую активность.

Свежеосаждённый гидроксид хрома (+3) – амфотерное вещество, в котором основные свойства преобладают.

При растворении $Cr(OH)_3$ в кислотах происходит образование солей, содержащих ионы Cr^{3+} в составе аквакомплексов $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Вследствие этого из полученных растворов многие соли выделяются в виде кристаллогидратов:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O = Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$$

При взаимодействии $Cr(OH)_3$ со щелочами образуются хорошо растворимые комплексные соли, например:

$$Cr(OH)_3 + KOH \rightleftarrows K[Cr(OH)_4]$$

$$Cr(OH)_3 + 3KOH \rightleftarrows K_3[Cr(OH)_6]$$

Соли хрома (+3) и сильных минеральных кислот подвергаются в водных растворах значительному гидролизу.

Оксид CrO_2, соединение черного цвета, не растворим в воде, кислотах и щелочах. Соответствующий ему гидроксид неизвестен. Однако высокотемпературным синтезом получены некоторые соли Cr(+4): Na_4CrO_4, Ba_2CrO_4.

Диоксид CrO_2 можно получить при осторожном нагревании до 400^0C оксида CrO_3:

$$2CrO_3 \xrightarrow{t} 2CrO_2 + O_2$$

Оксид CrO_3, хромовый ангидрид, ядовитое кристаллическое вещество тёмно-красного цвета. Его получают по реакции концентрированной H_2SO_4 с дихроматом калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_{4(конц.)} = 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$$

При температуре выше 450^0C CrO_3 разлагается с образованием Cr_2O_3:

$$4CrO_3 \xrightarrow{t} 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Хромовый ангидрид – типичный кислотный оксид, который взаимодействует с водой с образованием хромовой и дихромовой кислот. В свободном виде эти кислоты не выделены:

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

$$2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$$

В водном растворе H_2CrO_4 – кислота средней силы ($K_1 = 1{,}8\cdot10^{-1}$, $K_2 = 3{,}2\cdot10^{-7}$), дихромовая кислота ($H_2Cr_2O_7$) по первой ступени диссоциирует необратимо, а $K_2 = 1\cdot10^{-2}$.

Хромовой кислоте отвечают соли – хроматы (+6), которые обычно окрашены в жёлтый цвет. Из хроматов наибольшее значение имеют соли Na^+ и K^+. Их получают сплавлением Cr_2O_3 с соответствующими карбонатами при 1000 – 1300^0C на воздухе, например:

$$4Cr_2O_3 + 8Na_2CO_3 + 6O_2 = 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

Для хрома в степени окисления +6 характерно образование *изополисоединений*. Процесс поликонденсации происходит при действии кислоты на хроматы. Сначала образуются дихроматы:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

При дальнейшем подкислении процесс поликонденсации идет дальше с образованием трихроматов, затем тетрахроматов и т.д.:

$$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$$

$$4Cr_3O_{10}^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows 3Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$$

Конечным продуктом, при сильном подкислении является осадок CrO_3 красного цвета.

Изополихромовые кислоты известны только в растворах. По мере усложнения структуры аниона происходит углубление окраски вещества от жёлтой CrO_4^{2-}, через красно-оранжевую $Cr_2O_7^{2-}$, к красной $Cr_3O_{10}^{2-}$, и красно-коричневой $Cr_4O_{13}^{2-}$. Известны многочисленные соли изополикислот хрома, среди которых наибольшее практическое значение имеет дихромат калия $K_2Cr_2O_7$.

Если же действовать на растворы поликислот щёлочью, процесс идёт в обратном направлении, например:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

Это химическое равновесие можно сместить не только изменением pH среды, но и действием солей Ba^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, которые образуют хроматы, менее растворимые, чем дихроматы, в результате чего равновесие смещается вправо, например:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2Ba^{2+} = 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+$$

Все производные Cr(+6) являются очень сильными окислителями, причём самое сильное окислительное действие они оказывают в кислой среде, восстанавливаясь до соединений Cr(+3). По этой причине дихроматы и полихроматы, образующиеся в кислой среде, проявляют более сильные окислительные свойства, чем хроматы. На холоде дихроматы окисляют HI, H_2S, H_2SO_3 и их соли, а при нагревании HBr и даже HCl:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

Эти реакции, при использовании концентрированных реагентов и при нагревании, можно использовать для получения молекулярного хлора. В стандартных условиях и при стандартных состояниях участников процесса, эта реакция идти не может, так как стандартный электродный потенциал восстановителя $E^0(Cl_2/2Cl^-)$ = 1,36В больше, чем стандартный электродный потенциал окислителя $E^0(Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+})$ = 1,33В.

Продукт восстановления Cr(+6) зависит от pH среды, в которой протекает реакция. В кислой среде образуются катионы Cr^{3+} (катионный комплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$), в нейтральной среде образуется гидроксид хрома $Cr(OH)_3$, в щелочной среде – анионный комплекс $[Cr(OH)_4]^-$, а в сильнощелочной – анионный комплекс $[Cr(OH)_6]^{3-}$. Например, в кислой среде идут реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + 7H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S + 3(NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$$

или

$$4K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + 16H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + 4Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2SO_4 + 16H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S + 7H_2O$$

В нейтральной среде:

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3S + 4KOH + 6NH_3 \cdot H_2O$$

В щелочной среде:

$$2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 2H_2O = 2K[Cr(OH)_4] + 3S + 2KOH + 6NH_3$$

Триоксид хрома CrO_3 является более сильным окислителем, чем его кислоты и соли. Со многими восстановителями он реагирует со взрывом. Так, при реакции CrO_3 с этанолом, этанол возгорается:

$$4CrO_3 + C_2H_5OH = 2Cr_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O$$

Способность CrO_3 окислять органические вещества использована при создании хромовой смеси (хромпика). Хромпик состоит из двух объёмов $K_2Cr_2O_7$ и одного объёма концентрированной H_2SO_4. Смесь используют в химических лабораториях для идеальной очистки стеклянной посуды от жировых загрязнений.

10.3. Молибден и вольфрам

Молибден и вольфрам принадлежат к числу редких элементов. Молибден встречается чаще всего в виде молибдатов (+6): вульфенита ($PbMoO_4$) и повеллита ($CaMoO_4$), а также в виде сульфида – молибденита (MoS_2); а вольфрам – в виде вольфраматов (+6): шеелита ($CaWO_4$) и вольфрамита ($(Fe, Mn, Mg)WO_4$).

10.3.1. Физические и химические свойства молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам металлы, обладающие очень высокими плотностями, причем вольфрам, один из самых тяжёлых металлов, имеет и самую высокую температуру плавления (табл. 10.2, стр.177). Оба металла химически довольно инертны. В обычных условиях они не взаимодействуют с кислородом воздуха, водой и практически не реагируют с разбавленными неокисляющими кислотами (HCl, H_2SO_4).

При нагревании выше 600^0C порошки Mo и W сгорают в кислороде с образованием MO_3. Они реагируют с большинством галогенов, причем только реакции со фтором проходят на холоду:

$$M + 3F_2 = MF_6$$

С хлором при нагревании молибден образует $MoCl_5$, а вольфрам – WCl_6. С бромом при нагревании реагируют молибден и вольфрам, а с иодом - только молибден.

Косвенным путём синтезировано большое количество безводных галогенидов, которые отвечают низшим степеням окисления Mo и W, например, $MoCl_4$, MoI_4, $MoBr_3$, MoI_3, WCl_2. Многие из них являются соединениями кластерного типа. Кластерные соединения содержат группировки непосредственно связанных между собой атомов *d*-элементов. Известные к настоящему времени кластерные соединения разделены на следующие классы: а) низшие галогениды; б) низшие оксиды; в) карбонилы. Среди галогенидов и оксидов этих металлов найдены двух-, трёх- и шестиядерные кластеры. Примерами шестиядерных (октаэдрических) кластеров могут служить низшие галогениды Mo и W (+2): $MoCl_2$, WCl_2, $MoBr_2$, WBr_2. К двухядерным кластерам относится диоксиды MoO_2 и WO_2.

Нагреванием стехиометрических количеств серы и порошковых металлов в инертной атмосфере можно получить дисульфиды:

$$M + 2S = MS_2$$

Нитриды MN и MN_2, карбиды M_2C и MC, силициды и бориды получают взаимодействием простых веществ при высоких температурах в инертной атмосфере.

При температуре красного каления Mo и W взаимодействуют с водой с выделением водорода:

$$M + 3H_2O = MO_3 + 3H_2$$

Молибден, в отличие от вольфрама, реагирует с горячей концентрированной H_2SO_4:

$$Mo + 4H_2SO_{4(конц.)} = H_4[Mo(SO_4)O_4] + 3SO_2 + 2H_2O$$

В концентрированной азотной кислоте молибден и вольфрам пассивируются, но в горячей смеси концентрированной азотной и плавиковой (или соляной) кислот растворяются с образованием устойчивых фторидных $[MO_2F_4]^{2-}$ (или, соответственно, хлоридных $[MO_2Cl_4]^{2-}$) комплексов.

Оба металла взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей, образуя молибдаты (+6) и вольфраматы (+6):

$$M + KClO_3 + 2KOH = K_2MO_4 + KCl + H_2O$$

10.3.2. Получение молибдена и вольфрама

Основным сырьём для получения молибдена является молибденит, MoS_2, а для получения вольфрама – шеелит, $CaWO_4$.

Молибденовую руду сначала обжигают при 600 – 700^0C:

$$2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$$

Затем продукт обжига MoO_3 растворяют в водном растворе аммиака:

$$7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24}$$

Раствор гептамолибдата аммония подкисляют для получения осадка молибденовой кислоты:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HCl + 4H_2O = 7H_2MoO_4\downarrow + 6NH_4Cl$$

Термическим разложением H_2MoO_4 получают MoO_3 высокой чистоты, который затем восстанавливают водородом до молибдена:

$$H_2MoO_4 = MoO_3 + H_2O$$

$$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$$

Для получения вольфрама на первой стадии процесса руду спекают с содой, получая вольфрамат, который затем переводят в вольфрамовую кислоту. Далее она подвергается очистке и термическому разложению:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2 + CaO$$

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O$$

Оксид WO_3 восстанавливают водородом до металла:

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

10.3.3. Кислородные соединения молибдена и вольфрама

Молибден и вольфрам образуют ряд оксидов, некоторые характеристики которых приведены в табл.10.3(стр.178).

Диоксиды MoO_2 и WO_2 представляют собой кристаллические вещества коричнево-фиолетового цвета. Оксид MoO_2 менее устойчив, чем WO_2, при 1000^0C он диспропорционирует, распадаясь на MoO_3 и Mo, а WO_2 плавится без разложения при 1270^0C.

Эти оксиды можно получить, нагревая в вакууме высшие оксиды MO_3 с соответствующими металлами:

$$2MO_3 + M = 3MO_2$$

Помимо этого, их синтезируют осторожным восстановлением высших оксидов водородом или аммиаком, например:

$$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O\ (450 - 470^0C)$$

$$WO_3 + H_2 = WO_2 + H_2O\ (575 - 600^0C)$$

Диоксиды MO_2 не растворимы в воде. Гидроксиды, соответствующие им, не выделены. Методом высокотемпературного синтеза получены некоторые соли, в которых Mo(+4) и W(+4) образуют оксоанионы. Отсюда следует, что диоксиды MO_2 проявляют слабовыраженные кислотные свойства.

Триоксиды MoO_3 и *WO_3* – твёрдые кристаллические вещества, соответственно белого и жёлтого цвета. Они образуются при высокотемпературном окислении исходных металлов. В лаборатории эти оксиды получают прокаливанием молибдата или вольфрамата аммония в токе кислорода:

$$2(NH_4)_2MO_4 + 3O_2 = 2MO_3 + N_2 + 8H_2O$$

Оксиды MO_3 термически устойчивы, их температуры плавления и кипения приведены в табл. 10.3 (стр.178).

Оксиды MoO_3 и WO_3 обладают кислотными свойствами. С водой они практически не взаимодействуют, но их кислотный характер подтверждается реакцией со щелочами, которая идёт с образованием молибдат- и вольфрамат-ионов соответственно:

$$2KOH + MO_3 = K_2MO_4 + H_2O$$

Молибдаты и вольфраматы в водных растворах гидролизуются, создавая щелочную среду:

$$MO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HMO_4^- + OH^-$$

Если к раствору вольфрамата добавить сильную кислоту, выпадает осадок гидрата вольфрамовой кислоты белого цвета:

$$Na_2WO_4 + 2HCl + H_2O = H_2WO_4 \cdot H_2O\downarrow + 2NaCl$$

При стоянии осадка $H_2WO_4 \cdot H_2O$ или при его нагревании гидратная вода отщепляется и образуется безводная *вольфрамовая кислота H_2WO_4* жёлтого цвета.

Из раствора молибдата при подкислении выпадает осадок *молибденовой кислоты*:

$$Na_2MoO_4 + 2HCl = H_2MoO_4\downarrow + 2NaCl$$

Молибденовая и вольфрамовая кислоты быстро стареют, поэтому их осадки представляют собой гидраты $MO_3 \cdot nH_2O$. Склонность гидратов к образованию коллоидных растворов и неспособность образовывать истинные растворы в воде свидетельствует об их полимерном строении.

Молибдаты и вольфраматы обладают склонностью к образованию *изополисоединений*. В зависимости от условий, а именно: концентрации растворов, pH, времени «старения», образуются соединения различной степени полимеризации. В щелочных растворах молибдатов доминирует мономерный ион MoO_4^{2-}, при pH равном 3 – 4 преобладает гептамолибдат-ион, $HMo_7O_{24}^{5-}$, а в ещё более кислых средах – октамолибдат-ион, $Mo_8O_{26}^{4-}$. Растворы вольфраматов при тех же концентрациях и значениях pH содержат более сложные полимеры. Так, в кислых средах преобладают додекавольфрамат-ионы $W_{12}O_{40}^{8-}$, в том числе их кислая форма $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$.

Соединения Mo(+6) и W(+6) проявляют окислительную способность более слабую, чем у Cr(+6). Триоксиды MO_3 могут быть восстановлены до низших оксидов или до металлов водородом при нагревании.

Восстановление молибдатов водородом в момент выделения в солянокислой среде приводит к образованию устойчивого хлоридного комплекса Mo(+3):

$$2Na_2MoO_4 + 22HCl + 3Zn = 2H_3MoCl_6 + 3ZnCl_2 + 4NaCl + 8H_2O$$

При восстановлении молибдатов или вольфраматов, либо водных суспензий MoO_3 или WO_3 такими восстановителями как H_2S, SO_2, Sn(+2), N_2H_4 образуются так называемые «сини», которые являются соединениями переменного состава. Их состав зависит от условий протекания реакций (концентраций растворов, pH, температуры и природы восстановителя).

В настоящее время «синям» приписывают условные формулы Mo_5O_{14} и W_5O_{14}:

$$5K_2MoO_4 + 10HCl + H_2S = Mo_5O_{14}\downarrow + 10KCl + S + 6H_2O$$

$$5H_2MoO_4 + Zn + H_2SO_4 = Mo_5O_{14}\downarrow + ZnSO_4 + 6H_2O$$

«Сини» обычно имеют окраску от оливково-зелёной до голубой.

Для вольфрама известен ещё один тип соединений переменного состава – «вольфрамовые бронзы». Они представляют собой вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов с переменным содержанием катиона, например, Na_xWO_3, где $0 < x < 1$. При изменении состава бронз непрерывно меняются и их свойства. Чем ближе x к единице ($NaWO_3$) тем сильнее выражены металлические свойства. Так, соединение $Na_{0,9}WO_3$ имеет золотистый цвет, металлический блеск, высокую электро- и теплопроводность, и наоборот, WO_3 ($x = 0$) – диэлектрик.

10.4. Применение

Хром находит применение как легирующая добавка к специальным сплавам, которая увеличивает их твёрдость, вязкость и устойчивость к коррозии. Наиболее известны нержавеющие хромоникелевые стали, содержащие более 10% хрома. Очень важны тугоплавкие, жаропрочные, обладающие высоким электросопротивлением сплавы хрома с никелем (нихромы). Хром широко используют при создании защитных покрытий (хромирование), которое увеличивает износостойкость изделий.

Оксид Cr_2O_3 используется как абразивный материал и как основа масляной краски (хромовая зелень). Оксид хрома (+4), обладающий металлической проводимостью и ферромагнитными свойствами, используют в производстве элементов памяти для компьютеров и бытовых радиоэлектронных устройств.

Соединения хрома используют в качестве зеленых, желтых и оранжевых пигментов при производстве красителей. Хроматы и дихроматы кальция, лития, магния используют как ингибиторы коррозии; дихромат меди – средство, предохраняющее древесину от гниения.

В настоящее время основными потребителями молибдена и вольфрама являются электровакуумная, электротехническая и химическая промышленности. Молибден используют для изготовления нагревателей высокотемпературных печей сопротивления, а также для изготовления элементов электроламп и т.п. Вольфрам применяют для изготовления нитей ламп накаливания, катодов электроламп и рентгеновских трубок.

Добавки молибдена и вольфрама к сталям придают им твердость и жаропрочность. Сплавы молибдена с вольфрамом вследствие их химической инертности могут заменить благородные металлы при производстве химической аппаратуры. Карбид вольфрама, по твердости близкий к алмазу, используют для изготовления режущей части буров и резцов.

10.5. Вопросы и зидачи

1. Какие степени окисления имеют элементы 6-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 6-й группы. Укажите наиболее устойчивые степени окисления для каждого элемента 6-й группы.
2. В какой форме существует хром (+2) в водных растворах при pH=1 и pH=8?
3. В виде каких ионов существует хром (+3) в водных растворах при pH=2 и pH=12?
4. В виде каких ионов существует хром (+6) в водных растворах при pH=5 и pH=13,5?
5. Укажите, какие степени окисления характерны для молибдена. В виде каких ионов существует молибден (+6) в водных растворах при pH=4 и в расплавах?
6. В виде каких ионов существует молибден (+3) в водных растворах, содержащих фторид-ионы?
7. В виде каких ионов существует вольфрам (+6) в водных растворах при pH=5 и в расплавах?
8. В виде каких ионов существуют молибден (+6) и вольфрам (+6) в водных растворах, содержащих фторид-ионы?
9. Сравните взаимодействие хрома и вольфрама со следующими веществами: а) кислородом; б) соляной кислотой; в) смесью азотной и плавиковой кислот; г) царской водкой; д) хлором. Напишите уравнения реакций. Уравняйте методом электронно-ионного баланса уравнения реакций, протекающих в растворах.
10. Сравните взаимодействие вольфрама и молибдена со следующими веществами: а) кислородом; б) соляной кислотой; в) азотной кислотой; г) царской водкой; д) смесью азотной и плавиковой кислот. Напишите уравнения реакций. Уравняйте методом электронно-ионного баланса.
11. Сравните взаимодействие молибдена и хрома со следующими веществами: а) хлором; б) царской водкой; в) концентрированной азотной кислотой; г) смесью азотной и плавиковой кислот. Напишите уравнения реакций. Уравняйте методом электронно-ионного баланса.
12. Напишите формулы анионных комплексов, образующихся при взаимодействии молибдена и вольфрама со смесью концентрированной азотной и плавиковой кислот.
13. Напишите формулы анионных комплексов, образующихся при взаимодействии молибдена и вольфрама с «царской водкой».
14. Напишите формулу анионного комплекса, образующегося при взаимодействии молибдена с концентрированной серной кислотой.
15. Напишите формулы оксидов и гидроксидов хрома в каждой степени окисления. Какими кислотно-основными свойствами они обладают?
16. Какими кислотно-основными свойствами обладает оксид и гидроксид хрома (+2)? Приведите уравнения реакций, подтверждающие эти свойства.
17. Какими кислотно-основными свойствами и окислительно-восстановительными свойствами обладают оксид и гидроксид хрома (+3)? Приведите уравнения реакций, подтверждающих эти свойства.
18. Какими кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами обладают оксид и гидроксид хрома (+6)? Приведите уравнения реакций, подтверждающих эти свойства.

19. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксид и гидроксид вольфрама (+6)? Приведите уравнения реакций, подтверждающие эти свойства.
20. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксид и гидроксид молибдена (+6)? Приведите уравнения реакций, подтверждающие эти свойства.
21. Какая кислота сильнее: а) хромовая или дихромовая; б) молибденовая или вольфрамовая; в) хромовая или вольфрамовая; г) хромовая или молибденовая?
22. Какие изополианионы образуют молибден (+6)? В каких условиях протекают процессы поликонденсации?
23. Какие изополианионы образуют вольфрам (+6)? В каких условиях протекают процессы поликонденсации?
24. Как меняется устойчивость оксидов в ряду CrO_2 – MoO_2 – WO_2? Характерны ли для них: а) кислотные свойства; б) основные свойства; в) окислительные свойства; г) восстановительные свойства? Приведите примеры реакций.
25. Используя термодинамические данные, рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в растворе при стандартной температуре:
    $2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$.
26. Напишите уравнения электролитической диссоциации $K_3[Cr(OH)_6]$. Рассчитайте концентрацию ионов хрома (+3) в 0,1 М растворе этой соли при pH=14.
27. Опишите механизм гидролиза сульфата хрома (+3).
28. Рассчитайте, при каком значении pH может начаться выпадение осадка гидроксида хрома (+3) при добавлении щелочи к 0,1 М раствору сульфата хрома (+3). Изменением объема раствора пренебречь.
29. Напишите уравнения реакций, образующих цепочку превращений, и укажите условия их протекания. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса:
    а) $Cr_2O_3 \rightarrow Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow Cr(OH)_2 \rightarrow Cr(OH)_3$;
    б) $CrS \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_2CrO_4$;
    в) $Cr(NO_3)_2 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6]$;
    г) $Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow Cr(OH)_2 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow CrCl_2$;
    д) $Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow Cr(NO_3)_2 \rightarrow Cr_2O_3$;
    е) $MoS_2 \rightarrow H_2MoO_4 \rightarrow MoO_3 \rightarrow Mo \rightarrow H_2[MoO_2F_4]$;
    ж) $WS_2 \rightarrow WO_3 \rightarrow W \rightarrow Na_2WO_4 \rightarrow H_2WO_4 \rightarrow WO_3 \rightarrow W_2O_5$.

11. Химия элементов 7-й группы

11.1. Общая характеристика

К элементам 7-й группы относятся марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re) и борий (Bh). Борий – нестабильный радиоактивный элемент. Некоторые характеристики марганца, технеция и рения приведены в табл. 11.1. В основном состоянии атомы элементов 7-й группы имеют электронную конфигурацию $(n–1)d^5ns^2$. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +7, хотя существуют соединения с менее устойчивыми степенями окисления +3, +5, +6. У технеция и рения наиболее устойчива высшая степень окисления +7. Из табл. 11.1 видно, что размеры атомов Tc и Re близки вследствие лантаноидного сжатия, поэтому по химическим свойствам они схожи и отличаются от марганца.

Марганец является широко распространённым элементом. Известно множество его минералов, представляющих собой главным образом оксиды, гидратированные оксиды и карбонаты, например, браунит (Mn_2O_3), гаусманит (Mn_3O_4), пиролюзит ($MnO_2 \cdot nH_2O$), манганит MnO(OH), родохрозит ($MnCO_3$). С течением времени происходит вымывание коллоидных частиц оксидов марганца в моря, на дне которых они скапливаются в виде “марганцевых конкреций”. Запасы Mn в них оцениваются более чем в 10^9 тонн.

Таблица 11.1

Некоторые характеристики элементов 7-й группы

Свойства	Mn	Tc	Re
Валентные электроны	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Металлический радиус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Электроотрицательность	1,5	1,9	1,9

11.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Простые вещества элементов 7-й группы представляют собой серебристо-белые металлы. Их физические свойства приведены в табл. 11.2.

Температуры плавления и кипения повышаются от марганца к технецию и рению, который по тугоплавкости уступает только вольфраму.

Химическая активность простых веществ в ряду Mn – Tc – Re уменьшается. Марганец в компактном виде покрывается на воздухе тончайшей оксидной плёнкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления даже при нагревании. В мелкодисперсном состоянии Mn, напротив, достаточно активно реагирует с неметаллами, что позволяет использовать его в металлургии в качестве раскислителя.

В кислороде марганец сгорает с образованием смешанного оксида Mn_3O_4 ($MnO \cdot Mn_2O_3$):

$$3Mn + 2O_2 = Mn_3O_4$$

Таблица 11.2

Свойства металлов 7-й группы

Свойства	Mn	Tc	Re
$T_{пл.}$, ^0C	1245	2200	3149
$T_{кип.}$, ^0C	2080	4600	5600
Плотность, г/см^3	7,44	11,49	21,04
Стандартный электродный потенциал, В $M^{2+}+2\,e^- = M$	–1,185	0,4	–
Стандартный электродный потенциал, В $M^{3+}+3\,e^- = M$	– 0,283	0,37	0,30
Стандартный электродный потенциал, В $MO_4^- + 8H^+ + 7e^- = M + 4H_2O$	0,74	0,47	0,37

Со фтором марганец взаимодействует, окисляясь до MnF_2 и MnF_3. В атмосфере хлора он горит, образуя $MnCl_2$:

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2$$

Бром и иод также окисляют его до $MnГ_2$.

Прямым синтезом при высоких температурах можно получить сульфид марганца (+2), а также нитрид:

$$Mn + S = MnS$$

$$3Mn + N_2 = Mn_3N_2$$

Марганец, в отличие от рения и технеция, имеет отрицательный стандартный электродный потенциал (табл. 11.2), и в ряду напряжений он стоит между Mg и Zn, то есть является активным металлом. В соответствии с этим порошок марганца при нагревании взаимодействует с водой:

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$$

Процесс более активно идёт в присутствии солей аммония, которые переводят в раствор, образующийся на поверхности металла осадок гидроксида $Mn(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mn^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$$

Марганец легко взаимодействует с разбавленными кислотами-неокислителями, например:

$$Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2$$

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2$$

В результате образуется катионный аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ бледно-розового цвета, довольно устойчивый к окислению.

Холодная азотная кислота, как концентрированная, так и разбавленная, пассивирует марганец.

По химическим свойствам технеций и рений близки и отличаются от марганца.

При нагревании выше 400^0C Tc и Re сгорают в кислороде, образуя летучие высшие оксиды M_2O_7:

$$4M + 7O_2 = 2M_2O_7$$

Взаимодействие рения и технеция с галогенами происходит при нагревании и зависит от природы галогена: чем ниже окислительная способность галогена, тем меньше степень окисления металла в образующемся галогениде (табл. 11.3.).

Таблица 11.3

Продукты взаимодействия технеция и рения с галогенами

Галоген	Tc	Re
Фтор	TcF_5 TcF_6	ReF_6 ReF_7
Хлор	$TcCl_4$ $TcCl_6$	$ReCl_5$ $ReCl_6$
Бром	$TeBr_3$	$ReBr_3$
Иод	–	ReI_3

Фторированием Tc и Re можно получить их гексафториды:

$$Tc + 3F_2 = TcF_6\ (400^0C)$$

$$Re + 3F_2 = ReF_6\ (120^0C)$$

Рений при повышенном давлении и 400^0C окисляется фтором до высшей степени окисления Re(+7), образуя гептафторид ReF_7.

Реакция рения с хлором начинается при 300^0C, и основным её продуктом является $ReCl_5$. При более высоких температурах рений окисляется до Re(+6) с образованием $ReCl_6$:

$$Re + 3Cl_2 = ReCl_6$$

Хлорирование технеция приводит к образованию тетрахлорида $TcCl_4$, а при более высоких температурах – гексахлорида $TcCl_6$.

При бромировании и иодировании рения при 650^0C образуются тригалогениды $ReBr_3$ и ReI_3:

$$2Re + 3Br_2 = 2ReBr_3$$

$$2Re + 3I_2 = 2ReI_3$$

В ряду напряжений технеций и рений располагаются правее водорода, поэтому они не взаимодействуют с неокисляющими кислотами, но реагируют с азотной кислотой, переходя в высшую степень окисления M(+7) и образуя пертехнетат- и перренат-ионы MO_4^-:

$$3M + 7HNO_3 = 3HMO_4 + 7NO + 2H_2O$$

или

$$M + 7HNO_3 = HMO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$$

Рений, в отличие от технеция, реагирует и с горячей концентрированной H_2SO_4. С 30% раствором H_2O_2 (реакция идет при охлаждении):

$$2Re + 7H_2SO_{4(конц.)} = 2HReO_4 + 7SO_2 + 6H_2O$$

$$2Re + 7H_2O_2 = 2HReO_4 + 6H_2O$$

В присутствии окислителей рений взаимодействует с расплавленными щелочами, образуя соли – перренаты, например:

$$4Re + 4KOH_{(расплав)} + 7O_2 = 4KReO_4 + 2H_2O$$

11.1.2. Получение металлов 7-й группы

Металлический марганец получают методом алюмотермии:

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

Большое количество марганца технической чистоты для нужд металлургии получают в виде достаточно дешёвого сплава с железом, ферромарганца, где содержание Mn составляет от 30 до 80%:

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5C = Mn + 2Fe + 5CO$$

Металлический технеций получают термическим разложением пертехнетата NH_4TcO_4 в атмосфере водорода:

$$2NH_4TcO_4 = 2TcO_2 + 4H_2O + N_2$$

Далее диоксид TcO_2 восстанавливают водородом до металла:

$$TcO_2 + 2H_2 = Tc + 2H_2O$$

Чистый металлический Re получают восстановлением перренатов водородом при нагревании:

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$$

11.1.3. Кислородные соединения металлов 7-й группы

Металлы 7-й группы образуют множество оксидов (табл. 11.4), причем технеций и рений, в отличие от марганца, не имеют оксидов в низших степенях окисления.

Таблица 11.4

Свойства оксидов металлов 7-й группы

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^0C	$T_{кип.}$, ^0C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль
Mn_2O_7	Зеленая жидкость	5,9	Выше 55^0C разлагается	–726,3	–544
Tc_2O_7	Черные кристаллы	120	311	–1115	–938
Re_2O_7	Темно-зеленые кристаллы	300	359	–1272	–1098
ReO_3	Красные кристаллы	160	Разлагается выше 300^0C	–592,9	–514
MnO_2	Черно-коричневые кристаллы	Разлагается при 535^0	–	–522	–467
TcO_2	Черные кристаллы	–	–	–	–372
ReO_2	Коричневые кристаллы	Разлагается выше 700^0C	–	–451	–396
Mn_2O_3	Бурые кристаллы	Разлагается выше 950^0C	–	–958	–880
MnO	Серо-зеленые кристаллы	1840	–	–385	–363

Высший оксид Mn_2O_7 устойчив только при температуре ниже $–10^0C$, нагревание до 55^0C приводит к его разложению с выделением кислорода, при 95^0C разложение сопровождается взрывом:

$$Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2$$

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2$$

Получают Mn_2O_7 осторожным добавлением кристаллического перманганата калия к концентрированной H_2SO_4:

$$2KMnO_{4(тв.)} + 2H_2SO_{4(конц.)} = Mn_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$$

Если не принять мер предосторожности Mn_2O_7 разлагается со взрывом.

Более устойчивые, чем Mn_2O_7, высшие оксиды технеция и рения M_2O_7 синтезируют непосредственным взаимодействием порошка металла с тщательно осушенным кислородом при нагревании.

Все высшие оксиды металлов 7-й группы имеют кислотные свойства. Взаимодействуя с водой, они образуют довольно сильные кислоты:

$$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$$

Сила кислот несколько убывает в ряду $HMnO_4$ – $HTcO_4$ – $HReO_4$. Марганцевая кислота по силе близка к соляной кислоте. В свободном состоянии выделена только технециевая кислота в виде красных кристаллов.

Соли марганцевой кислоты, перманганаты, термически неустойчивы. При прокаливании они легко разлагаются с выделением кислорода уже при 250^0C:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Термически более устойчивые пертехнетаты и перренаты плавятся без разложения.

Для сравнения:

	$T_{пл.}$, ^{0}C	$T_{кип.}$, ^{0}C	$T_{разл.}$, ^{0}C
$KMnO_4$	–	–	250
$KTcO_4$	540	1000	1000
$KReO_4$	550	1370	–

Таким образом, наибольшей термической устойчивостью обладают соли рениевой кислоты.

Большинство солей марганцевой кислоты хорошо растворимы в воде. Известны плохорастворимые перманганат серебра $AgMnO_4$ и перманганат бария $Ba(MnO_4)_2$.

Из перманганатов щелочных и щелочноземельных металлов легче всего синтезировать $KMnO_4$. В настоящее время его чаще всего получают электролизом раствора манганата (+6) по реакции:

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2KMnO_4 + 2KOH + H_2$$

Для получения $KMnO_4$ из K_2MnO_4 можно так же использовать и сильные окислители, такие как хлор или озон:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

$$2K_2MnO_4 + O_3 + H_2O = 2KMnO_4 + O_2 + 2KOH$$

Окислительные свойства соединений M(+7) убывают от марганца к технецию и рению. Так, оксиды M_2O_7 (M = Tc, Re) проявляют окислительные свойства при высоких температурах, восстанавливаясь до оксида MO_2 или до соответствующего металла:

$$M_2O_7 + 3H_2 = 2MO_2 + 3H_2O$$

$$M_2O_7 + 7H_2 = 2M + 7H_2O$$

Оксид марганца (+7), а также марганцевая кислота и перманганаты являются очень сильными окислителями в обычных условиях. В зависимости от pH среды соединения марганца (+7) восстанавливаются по-разному:

– в сильнокислой среде – до Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad (E^0 = 1{,}507\text{В})$$

– в нейтральной, слабокислой и слабощелочной среде – до MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^- \quad (E^0 = 0{,}595\text{В})$$

– в сильнощелочной среде – до манганат-иона:

$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-} \quad (E^0 = 0{,}558\text{В})$$

Растворы перманганатов неустойчивы даже в отсутствие восстановителей, в них происходит восстановление перманганат-иона до MnO_2:

$$4MnO_4^- + 4H^+ = 3O_2 + 2H_2O + 4MnO_2$$

Этому процессу способствует освещение и уменьшение pH среды.

В щелочной среде перманганат-ион может самопроизвольно восстанавливаться до манганат-иона:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Среди *оксидов MO_3* устойчив только ReO_3. Его можно получить восстановлением высшего оксида Re_2O_7 либо рением, либо оксидом углерода (+2):

$$3Re_2O_7 + Re = 7ReO_3 \quad (220^0\text{C})$$

$$Re_2O_7 + CO = 2ReO_3 + CO_2 \quad (225^0\text{C})$$

Оксид ReO_3 проявляет кислотные свойства, он обладает довольно низкой химической активностью и не реагирует ни с водой, ни с разбавленными растворами щелочей. Соли ренаты (+6) можно получить взаимодействием ReO_3 с горячими концентрированными щелочами:

$$ReO_3 + 2NaOH = Na_2ReO_4 + H_2O$$

Соединения рения (+6) обладают восстановительными свойствами. Так, при повышенной температуре ReO_3 окисляется на воздухе до высшего оксида:

$$4ReO_3 + O_2 = 2Re_2O_7$$

Концентрированная азотная кислота окисляет ReO_3, переводя его в рениевую кислоту $HReO_4$:

$$ReO_3 + HNO_{3(конц.)} = HReO_4 + NO_2$$

Ренаты (+6) щелочных металлов, хорошо растворимые в воде, легко окисляются даже кислородом воздуха до перренатов:

$$4K_2ReO_4 + O_2 + 2H_2O = 4KReO_4 + 4KOH$$

Марганец в степени окисления +6 известен лишь в форме манганат-иона MnO_4^{2-}, имеющего тёмно-зелёный цвет и устойчивого в сильнощелочной среде. Этот ион образуется при разложении перманганата в щелочной среде при нагревании, а также при окислении MnO_2 бертолетовой солью или другими окислителями в расплаве KOH:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

Манганат (+6) в кислом, нейтральном или слабощелочном растворе легко диспропорционирует:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$$

Манганат (+6) является сильным окислителем, причем в кислой среде ион MnO_4^{2-} восстанавливается до Mn(+2), а в слабощелочной и нейтральной среде – до MnO_2, например:

$$K_2MnO_4 + 4H_2C_2O_{4(изб.)} = MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4CO_2 + 4H_2O$$

$$K_2MnO_4 + K_2C_2O_4 = 2K_2CO_3 + MnO_2$$

При нагревании твёрдые манганаты теряют часть кислорода и переходят в соединения с более низкой степенью окисления марганца Mn(+4):

$$2K_2MnO_4 = 2K_2MnO_3 + O_2$$

Оксиды MO_2 образуют все металлы 7-й группы. Оксид MnO_2 можно получить прокаливанием нитрата марганца (+2) при температурах ниже 500^0C, или восстановлением $KMnO_4$ в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде соединениями Mn(+2):

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$$

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

При обычных условиях MnO_2 является химически инертным веществом. По химической природе MnO_2 – амфотерный оксид со слабо выраженными кислотно-основными свойствами. Диоксид, MnO_2, имеет два ряда производных, в которых Mn(+4) существует либо в катионной форме (признак наличия основных свойств), либо в анионной форме (признак наличия кислотных свойств).

Основным признакам Mn(+4) отвечают фторид MnF_4 и безводный сульфат $Mn(SO_4)_2$, который можно получить по реакции, протекающей в избытке концентрированной серной кислоты:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 9H_2SO_{4\,(конц.)} = 5Mn(SO_4)_2\downarrow + 2KHSO_4 + 8H_2O$$

При разбавлении раствора $Mn(SO_4)_2$ полностью гидролизуется:

$$Mn(SO_4)_2 + (2 + x)H_2O = MnO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 2H_2SO_4$$

Кислотные свойства диоксида марганца проявляются в том, что он образует соединения, которые называются манганатами (+4) или *манганитами*. Они имеют составы: $M^I_2MnO_3$; $M^{II}MnO_3$; $M^{II}_2MnO_4$; $M^I_2Mn_2O_5$ (M^I – щелочной или M^{II} – щелочноземельный металл). Получить некоторые из них можно при сплавлении MnO_2 с оксидами или гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов:

$$MnO_2 + CaO = CaMnO_3$$

Тёмно-бурый *гидрат оксида марганца (IV), $MnO_2 \cdot nH_2O$*, которому приписывают формулы и основания $Mn(OH)_4$, и кислоты H_4MnO_4, можно получить только косвенным путём, например, окислением $Mn(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = Mn(OH)_4$$

Оксид MnO_2 проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства, причем последние преобладают. Окислительные свойства диоксида марганца зависят от pH среды, в сильнокислой среде окислительная способность MnO_2 возрастает.

При нагревании диоксид марганца (+4) окисляет даже хлорид-ионы, например:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии с более сильными окислителями MnO_2 проявляет восстановительные свойства, окисляясь до Mn(+6), или до Mn(+7):

$$MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2$$

$$2MnO_2 + 3PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Диоксиды технеция и рения MO_2 получают либо нагреванием смеси M_2O_7 с металлом при 200 – 300^{0}C, либо термическим разложением пертехнетатов или перренатов аммония:

$$2NH_4MO_4 = 2MO_2 + N_2 + 4H_2O$$

Диоксиды ReO_2 и TcO_2 химические довольно инертны. Они не реагируют с водой и разбавленными растворами кислот и щелочей.

Сплавлением диоксида ReO_2 со щелочами в отсутствии воздуха получены соли ренаты (+4), или *рениты*, Na_2ReO_3, Ca_2ReO_4, Ca_3ReO_5, например:

$$ReO_2 + 2NaOH = Na_2ReO_3 + H_2O$$

Оксид технеция (+4) также обладает слабыми кислотными свойствами: дигидрат технеция (+4) взаимодействует с концентрированными растворами щелочей:

$$TcO_2 \cdot 2H_2O + 2KOH = K_2[Tc(OH)_6]$$

В отличие от диоксида марганца MnO_2, у диоксидов рения и технеция преобладают восстановительные свойства. Так, при нагревании на воздухе диоксиды технеция и рения легко окисляются до высших оксидов:

$$4MO_2 + 3O_2 = 2M_2O_7$$

Под действием таких окислителей, как HNO_3 и H_2O_2 они переходят в кислоты HMO_4:

$$MO_2 + HNO_3 = HMO_4 + NO$$

$$2MO_2 + 3H_2O_2 = 2HMO_4 + 2H_2O$$

Окислительные свойства выражены у диоксидов технеция и рения слабее, чем у MnO_2. Так, при их взаимодействии с концентрированной соляной кислотой происходит не окислительно-восстановительный процесс, как в случае MnO_2, а образование довольно устойчивых хлоридных комплексов:

$$MO_2 + 6HCl = H_2[MCl_6] + 2H_2O$$

Устойчивые низшие оксиды образует только марганец.

Оксид Mn_2O_3 – кристаллическое вещество бурого цвета. Он может быть получен прокаливанием оксида MnO_2 при 550^0C, или окислением при температуре выше 500^0C смешанного оксида Mn_3O_4, а также осторожным обезвоживанием в вакууме при 250^0C гидроксида Mn (+3) – MnO(OH):

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$

$$4Mn_3O_4 + O_2 = 6Mn_2O_3$$

$$2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$$

Гидроксид MnO(OH) обладает амфотерными свойствами. При кипячении его со щелочами образуются соли – гидроксоманганаты (+3).

$$MnO(OH) + H_2O + 3NaOH = Na_3[Mn(OH)_6]$$

На холоду он реагирует с концентрированной серной кислотой, образуя соль марганца (+3):

$$2MnO(OH) + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

В разбавленных водных растворах Mn(+3), существующий в виде аквакомплекса $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ неустойчив, поскольку сильно гидролизован:

$$[Mn(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Mn(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H_3O^+$$

Помимо этого, аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ обладает сильными окислительными свойствами поэтому он восстанавливается до Mn(+2), разлагая воду:

$$4[Mn(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows 4[Mn(H_2O)_6]^{2+} + O_2 + 4H^+$$

$$\Delta E^0 = E^0(Mn^{3+}/Mn^{2+}) - E^0(O_2/H_2O) = 1{,}5415 - 1{,}229 = 0{,}3125В.$$

Параллельно с этим процессом идет и реакция диспропорционирования:

$$2Mn^{+3} + 2H_2O \rightleftarrows Mn^{+2} + MnO_2 + 4H^+$$

Оксид MnO представляет собой порошок серо-зелёного цвета. Получить оксид можно либо восстановлением высших или смешанных оксидов водородом при температуре ниже 1200^0C, либо термическим разложением карбоната или оксалата Mn(+2) в атмосфере водорода или азота, чтобы избежать окисления MnO:

$$Mn_3O_4 + H_2 = 3MnO + H_2O$$

$$MnCO_3 = MnO + CO_2$$

$$MnC_2O_4 = MnO + CO + CO_2$$

Оксид MnO обладает преимущественно основными свойствами, он легко реагирует с кислотами, например:

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

Слабые кислотные свойства MnO проявляет при кипячении с концентрированными растворами щелочей, а также при сплавлении с основными оксидами:

$$MnO + 2KOH + H_2O = K_2[Mn(OH)_4]$$

$$MnO + CaO = CaMnO_2$$

Оксид марганца (+2) является очень сильным восстановителем. Он реагирует при 600^0C даже с таким слабым окислителем, как углекислый газ:

$$3MnO + CO_2 = Mn_3O_4 + CO$$

Фтор при температуре ниже 100^0C окисляет MnO до MnF_3.

Хлор, растворенный в четыреххлористом углероде, реагирует с оксидом марганца со вспышкой:

$$3MnO + Cl_2 = Mn_2O_3 + MnCl_2$$

Бром окисляет MnO до оксида марганца (+4):

$$2MnO + Br_2 = MnO_2 + MnBr_2$$

Оксид MnO не взаимодействует с водой, поэтому его *гидроксид $Mn(OH)_2$* можно получить только косвенным путём, например, по реакции солей Mn(+2) со щелочами в восстановительной атмосфере:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Гидроксид $Mn(OH)_2$ выделяется в виде студенистого белого осадка, состав которого строго постоянен, в отличие от гидроксидов многих переходных металлов. Гидроксид Mn(+2) обладает слабо выраженными амфотерными свойствами. Он легко взаимодействует с кислотами, и медленно реагирует с концентрированными растворами щелочей, образуя гидроксокомплексы:

$$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows [Mn(OH)_3]^-$$

Константа равновесия этой реакции $K_p \approx 10^{-5}$, то есть равновесие смещено влево, а значит кислотные свойства $Mn(OH)_2$ выражены слабо.

Из концентрированных щелочных растворов выделены в кристаллическом виде и другие гидроксокомплексы Mn(+2), например, $Na_2[Mn(OH)_4]$, $Na_4[Mn(OH)_6]$.

Гидроксид $Mn(OH)_2$ обладает восстановительными свойствами. На воздухе он быстро окисляется, переходя в бурый гидроксид Mn (+3):

$$4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnO(OH) + 2H_2O$$

Под воздействием сильных окислителей, например, бромной воды, происходит более глубокое окисление $Mn(OH)_2$ до Mn(+4):

$$Mn(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = MnO_2 + 2H_2O + 2NaBr$$

Восстановительные свойства характерны и для солей Mn(+2). Так, в сильнощелочной среде окисление Mn(+2) приводит к получению соединений Mn(+6) – манганатов:

$$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 12KOH = 3K_2MnO_4 + 2KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

В кислой среде сильные окислители такие, как PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KBiO_3$, переводят Mn(+2) в состояние Mn(+7), то есть в перманганаты:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 7H_2SO_4 + 5(NH_4)_2SO_4$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5KBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5KNO_3 + 7H_2O$$

11.2. Комплексные соединения

Элементы 7-й группы образуют комплексные соединения, находясь в различных степенях окисления. Неустойчивые степени окисления часто стабилизируются за счет комплексообразования.

Все металлы этой группы образуют карбонильные комплексы. Поскольку металлы имеют нечетное число электронов на валентных орбиталях (табл. 11.1, стр.191), то их карбонилы представляют собой димеры $[M(CO)_5]_2$ из-за образования связи металл-металл.

Число комплексных соединений Mn(+2) велико. В водных растворах он находится в виде гексааквакомплекса $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Этот ион входит в состав кристаллогидратов, например, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Однако большинство комплексов Mn(+2) с монодентантными лигандами, в том числе и галогенидные, обладают низкой устойчивостью. В твердом состоянии выделены $K_4[MnCl_6]$, $Cs_3[MnBr_5]$, $Na[MnCl_3]$, $K_2[MnF_4]$ и др. Устойчивы комплексные соединения Mn(+2) с лигандами сильного поля, например, $K_4[Mn(CN)_6]$. Полидентантные лиганды, например, ЭДТА, также стабилизируют комплексы Mn(+2) за счет хелатного эффекта.

Комплексообразование приводит к стабилизации в кислых водных растворах неустойчивой для марганца степени окисления +3. Известны не только цианидные комплексы, например, $K_3[Mn(CN)_6]$, но и фторидные и хлоридные: $K[MnF_4]$, $K_2[MnF_5]$, $K_3[MnF_6]$, $K_2[MnCl_5]$, $K_3[MnCl_6]$. Бромидные и иодидные комплексы Mn(+3) не существуют, по-видимому, из-за сильного окислительного действия комплексообразователя.

Комплексы Mn(+4) немногочисленны. Известны лишь фторидные, хлоридные и цианидные анионные комплексы, например, $K_2[MnF_6]$, $K_2[MnCl_6]$, $K_2[Mn(CN)_6]$.

Комплексные соединения технеция недостаточно изучены, а рений образует комплексные соединения во всех характерных для него степенях окисления. Так, фторидные комплексы известны для Re(+7) – $K[ReF_8]$; Re(+6) – $K_2[ReF_8]$; Re(+5) – $K[ReF_6]$, а для Re(+4) получены галогенидные комплексы – $K_2[ReГ_6]$, где Г = F, Cl, Br, I.

11.3. Применение

Марганец используется как компонент современных сплавов, применяемых в качестве конструкционных, инструментальных и других материалов. Для получения противоударных и износостойких материалов применяются стали с содержанием Mn до 11 – 14%. Их используют для изготовления деталей тракторов и танков, железнодорожных стрелок и переходов рельс, дробильных машин. Ферромарганец широко применяют в качестве раскислителя, с его помощью выводят серу из чугунов и сталей. Диоксид марганца применяют для осветления стекол, для изготовления сухих электрохимических батареек (элемент Лекланше). Окислительные свойства перманганата калия позволяют использовать его в органическом и неорганическом синтезе.

Рений применяют для получения сплавов с высокими температурами плавления, высокой жаростойкостью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью и механическими свойствами. Эти сплавы используют для изготовления реактивных и турбореактивных авиационных двигателей. Сплавы рения применяются в электронике (катоды, нагреватели, электроконтактеры), в приборостроении, авиа- и ракетостроении.

Сплавы Re с W и Mo – материал для высокотемпературных термопар, работающих при высоких температурах (до 2600^0C).

. Катализаторы на основе мелкодисперсного рения применяются в нефтеперерабатывающей и химической промышленности, они в отличие от платины стабильно работают даже в присутствии серы.

Технеций, нанесенный на подложку из алюмосиликатов, является эффективным катализатором реакций дегидрирования, изомеризации и крекинга. Соединения на основе изотопа ^{99}Tc используют в медицине для диагностики опухолей головного мозга, а также при исследовании патологии костных тканей. Растворы пертехнетатов используются как ингибиторы коррозии сталей в воде. В отличие от платины технеций не образует устойчивых соединений с серой, и поэтому катализаторы на его основе серой не отравляются.

11.4. Вопросы и задачи

1. Какие степени окисления имеют элементы 7-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 7-й группы.
2. Какие устойчивые степени окисления проявляют элементы 7-й группы в своих соединениях? Приведите примеры соединений.
3. В составе каких соединений встречается марганец в природе? Что такое «марганцевые конкреции»?
4. Сравните взаимодействие Mn и Tc: а) с кислородом; б) хлором; в) водой. Напишите уравнения реакций. Укажите условия протекания.
5. Как меняется химическая активность в ряду Mn – Tc – Re?
6. Сравните взаимодействие Mn и Re: а) с соляной кислотой; б) азотной кислотой; в) гидроксидом калия. Напишите уравнения реакций. Укажите условия протекания.
7. Напишите уравнение реакции получения высшего оксида марганца из перманганата. Какими кислотно-основными свойствами он обладает?
8. Как меняются силы и окислительные способности кислот в ряду: $HMnO_4$ – $HTcO_4$ – $HReO_4$?
9. Какой из элементов 7 группы образует устойчивый оксид, в котором степень окисления элемента (+6)? Напишите реакцию получения этого оксида.
10. Какими кислотно-основными свойствами обладает MnO_2? Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.
11. Какой из элементов 7 группы образует устойчивые оксид и гидроксид, в которых степень окисления элемента (+2), а также оксид и гидроксид элемента в степени окисления (+4)? Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций, подтверждающих эти свойства.
12. Напишите уравнение реакции, уравняйте методом электронно-ионного баланса:
    $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$
    Рассчитайте ΔE^0 и ΔG^0 реакции. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции при pH = 2 в стандартных условиях и стандартных состояниях остальных участников процесса.
13. В раствор темно-зеленого цвета, образовавшийся после добавления щелочи к продуктам разложения перманганата калия, добавили воду. Образовавшийся бурый осадок отфильтровали и растворили в концентрированной соляной кислоте. В образовавшийся раствор добавили щелочь. Выпал осадок белого цвета, быстро буреющий на воздухе. Напишите уравнения всех реакций.
14. Оксид металла 7 группы, представляющий собой красные кристаллы, реагирует с горячим концентрированным раствором щелочи с образованием соли. На воздухе этот оксид превращается в кристаллы темно-зеленого цвета, при растворении которых в воде образуется кислота. Определите металл и напишите все реакции.
15. Напишите уравнения реакций, отвечающих цепочкам превращений. Укажите условия их протекания:
    а) $KMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow MnO_2$;
    б) $Mn_2O_7 \rightarrow HMnO_4 \rightarrow KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 \rightarrow MnO_2$;
    в) $Mn \rightarrow MnBr_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnO$;
    г) $Tc \rightarrow HTcO_4 \rightarrow NH_4TcO_4 \rightarrow Tc \rightarrow Tc_2O_7$;
    д) $Re_2O_7 \rightarrow HReO_4 \rightarrow NH_4ReO_4 \rightarrow Re \rightarrow Re_2O_7 \rightarrow Ca(ReO_4)_2$.

12. Химия элементов 8-10-й групп

12.1. Общая характеристика

В этой главе будут описаны свойства элементов сразу трех групп: 8-й, 9-й и 10-й. Рассматриваться они будут не по группам, а по триадам, поскольку свойства элементов схожи именно в пределах триад. Триада железа включает в себя железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni).

Свойства элементов триады палладия, рутений (Ru), родий (Rh) и палладий (Pd), и триады платины, осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt), схожи и поэтому эти триады объединены в семейство платиновых металлов. Одной из причин такого сходства элементов платиновых металлов между собой является влияние лантаноидного сжатия.

Элементы седьмого периода хассий (Xs), мейтрений (Mt) и дармштатий (Dt) получены лишь в количестве десятков атомов и являются радиоактивными.

12.2. Триада железа

С увеличением числа электронов в ряду Fe – Co – Ni (табл. 12.1) растет число электронных пар на *d*-орбитали, что приводит к её стабилизации. В результате происходит понижение устойчивости высоких степеней окисления. Так, железо проявляет высшую степень окисления +6, а наиболее устойчива у него степень окисления +3. В водных растворах у кобальта устойчива степень окисления +2, а в комплексах +3. Никель же в этих условиях существует только в степени окисления +2.

По распространенности железо занимает четвертое место, уступая кислороду, кремнию и алюминию. Основная масса железа сосредоточена в земной коре. В верхних слоях земной коры оно образует собственные концентрированные месторождения.

Основными формами рудоносных минералов железа являются оксидные и сульфидные соединения, такие как, например, магнетит (Fe_3O_4), гематит (Fe_2O_3), пирит (FeS_2). Кроме того, встречаются арсенидные и сульфоарсенидные минералы, например, $FeAs_2$ и FeAsS, а также карбонат железа, $FeCO_3$ – сидерит. Силикатную оболочку и мантию Земли составляет минерал оливин, $(Mg, Fe)_2SiO_4$.

Менее распространенные кобальт и никель сопутствуют друг другу, но иногда образуют и индивидуальные месторождения, в основном сульфидные и арсенидные. Это, например, кобальтин (CoAsS), никелин (NiAs), смальтин ($CoAs_2$), кобальтит (CoS), хлоантит ($(Co, Ni)As_3$) и миллерит (NiS).

В химическом отношении железо, кобальт и никель являются металлами средней активности, о чем свидетельствует их стандартные электродные потенциалы (табл. 12.2).

12.2.1 Физические и химические свойства простых веществ

Элементы триады железа представляю собой тугоплавкие пластичные металлы. Для этих металлов характерен полиморфизм. Стабильное при обычных условиях α-железо при нагревании переходит в β- железо, а затем в γ- и δ-железо. Ферромагнитными свойствами (т.е. способностью намагничиваться и создавать сильное магнитное поле) обладает только α-железо, остальные модификации парамагнетики.

Железо во влажном воздухе довольно быстро окисляется, с образованием гидратированного оксида (ржавчины), не обладающего защитными свойствами. Схематически процесс коррозии (ржавления) может быть представлен суммарным уравнением:

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$$

Таблица 12.1

Некоторые характеристики металлов триады железа

Свойства	Fe	Co	Ni
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Металлический радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Электроотрицательность	1,8	1,8	1,8
Степени окисления	0, +2, +3, +6	0, +2, +3	0, +2, (+3)

Таблица 12.2

Свойства металлов триады железа

Свойства	Fe	Co	Ni
$T_{пл.}$, ^0C	1535	1495	1455
$T_{кип.}$, ^0C	2750	2957	2897
Плотность, г/см^3	7,87	8,90	8,90
Стандартный электродный потенциал, В $M^{2+} + 2e^- = M^0$ $M^{3+} + 3e^- = M^0$	 –0,447 –0,037	 –0,28 +0,33	 –0,26 –

При нагревании на воздухе в отсутствие воды компактное железо сначала окисляется, с образованием оксида, примерного состава Fe_xO. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению этой плёнки и образованию оксида переменного состава, верхние слои которого обогащены кислородом, и состав плёнки соответствует оксиду Fe_2O_3.

В мелкораздробленном состоянии железо пирофорно. Оно сгорает с образованием самого устойчивого оксида Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$):

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

В обычных условиях кобальт и никель устойчивы к воздействию воздуха и воды (поэтому, например, никель часто применяется в виде защитных покрытий), но при нагревании мелкодисперсных металлов до высоких температур могут быть получены их оксиды MO:

$$2M + O_2 = 2MO$$

При нагревании железа со фтором, хлором и бромом образуются тригалогениды:

$$2Fe + 3Г_2 = 2FeГ_3 \qquad (Г = F, Cl, Br)$$

Иод, обладающий более слабыми окислительными свойствами, чем другие галогены, окисляет железо только до Fe (+2):

$$Fe + I_2 = FeI_2$$

Взаимодействие кобальта и никеля с хлором, бромом и иодом при нагревании приводит к получению соответствующих дигалогенидов:

$$M + Г_2 = MГ_2 \qquad (M = Co, Ni)$$

Фторированием при температуре 300-400^{0}C можно получить трифторид кобальта:

$$2Co + 3F_2 = 2CoF_3$$

Металлы триады железа при нагревании реагируют с серой, и её аналогами селеном и теллуром, образуя при этом соединения двух типов МЭ и $МЭ_n$.

Известны соединения триады железа с азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором, которые в своём большинстве представляют собой соединения с металлическим типом связи. Карбид Fe_3C, называемый цементитом, и силицид Fe_3Si играют важную роль в металлургии железа.

Металлы триады железа растворяются в разбавленных минеральных кислотах с выделением водорода, например:

$$M + 2HCl = MCl_2 + H_2$$

$$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2$$

Разбавленная азотная кислота взаимодействует с кобальтом и никелем с образованием солей $M(NO_3)_2$:

$$3M + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Продукты взаимодействия железа с азотной кислотой сильно зависят от концентрации кислоты. В очень разбавленной HNO_3 железо растворяется с образованием Fe (+2):

$$4Fe + 10HNO_{3(\text{очень разб.})} = 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O.$$

Концентрированная HNO_3 на холоду пассивирует металлы триады железа, а при нагревании энергично окисляет кобальт и никель до состояния (+2), а железо до (+3):

$$Fe + 6HNO_{3(конц.)} = Fe(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

$$M + 4HNO_{3(конц.)} = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \qquad (M = Co, Ni)$$

Концентрированная серная кислота H_2SO_4 (массовая доля более 70%) на холоду также пассивирует эти металлы, а при нагревании окисляет железо до Fe (+3), а кобальт и никель до степени окисления +2:

$$2Fe + 6H_2SO_{4(конц.)} = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$M + 2H_2SO_{4(конц.)} = MSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad (M = Co, Ni)$$

Железо, кобальт и никель устойчивы к действию щелочей. Однако, при длительном кипячении порошка железа в концентрированном растворе щёлочи в инертной атмосфере образуются синие растворы, из которых кристаллизуются тетрагидроксоферраты (+2):

$$Fe + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2$$

12.2.2. Получение металлов триады железа

Железо, выплавляемое из природных железных руд, используется в виде сплавов – чугунов и сталей. Чугуны содержат от 2 до 6 мас.% углерода в виде твёрдого раствора в железе, часть углерода входит в состав кристаллов графита и цементита Fe_3C. В сталях содержится меньшее количество углерода, причем он присутствуют только в виде твёрдого раствора в железе.

Производство чугуна основано на карботермическом восстановлении оксидных руд. Под действием углерода (в форме кокса) или его соединений происходят следующие реакции:

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Кроме железа кокс восстанавливает и примеси, содержащиеся в руде, например, фосфор, серу, марганец и, частично, кремний:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C = 3CaO + 5CO + 2P$$

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO$$

$$MnO + C = Mn + CO$$

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

Расплавленное железо частично растворяет углерод и реагирует с ним, образуя карбид Fe_3C.

Чугун служит сырьём для получения сталей. Их выплавка реализуется различными способами: конверторным, мартеновским, электроплавкой в дуговых печах и т.д. Сущность процесса сводится к “выжиганию” части углерода и удалению незначительных примесей,

таких как фосфор и сера. Для получения специальных сталей в расплав вводят легирующие добавки Mn, Cr, V, редкоземельные элементы и др.

В настоящее время более прогрессивным способом получения сталей считается «прямой» способ, который исключает стадию выплавки чугуна. Способ основан на восстановлении железорудных «окатышей», которые получают спеканием измельчённой и очищенной железной руды, например, Fe_3O_4, с относительно небольшим количеством кокса. Затем окатыши подвергают действию газообразных восстановителей – природного газа (в основном метана), водяного газа ($CO + H_2$) или водорода, например:

$$Fe_3O_4 + CH_4 = 3Fe + CO_2 + 2H_2O$$

Получение кобальта и никеля связано с трудностями, которые обусловлены необходимостью их отделения от других металлов, содержащихся в руде (обычно от железа) и друг от друга. Сульфидные и арсенидные руды сначала переводят в смесь оксидов, сульфатов и арсенатов. Затем эту смесь растворяют в соляной кислоте и обрабатывают сероводородом для удаления из них нерастворимых сульфидов меди, свинца и висмута. После обработки раствора суспензией $CaCO_3$ из него осаждают мышьяк и железо в виде $Ca_3(AsO_4)_2$ и $Fe(OH)_2$. Оставшиеся в растворе соединения Co и Ni разделяют, добавляя к нему хлорную известь $CaOCl_2$:

$$2CoCl_2 + CaOCl_2 + 2Ca(OH)_2 + H_2O = 2Co(OH)_3 + 3CaCl_2$$

При этом Ni^{+2} и другие двухзарядные катионы остаются в растворе, а Co(+3) образует малорастворимый осадок. Полученный $Co(OH)_3$ прокаливанием переводят в оксид Co_3O_4, который затем восстанавливают коксом или древесным углём:

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$

Металлический Ni часто получают из сульфидных руд, основным компонентом которых являются сульфиды меди (например, руды норильского месторождения). Руду сначала обогащают и подвергают сложной технологической переработке. Методы сложны и зависят от состава руды. Чаще всего сульфиды подвергают обжигу. Полученные оксиды растворяют в разбавленной серной кислоте. Образовавшуюся смесь солей никеля и сопутствующих металлов разделяют химическим путем. Соль никеля переводят в гидроксид, затем в оксид. Далее оксид восстанавливают водяным газом или углем:

$$2NiO + CO + H_2 = 2Ni + CO_2 + H_2O$$

$$NiO + C = Ni + CO$$

12.2.3. Кислородные соединения элементов триады железа

Оксиды MO образуют все металлы триады железа. Они представляют собой тугоплавкие кристаллические вещества (табл. 12.3).

Оксиды кобальта, CoO, и никеля, NiO, получаются при прямом взаимодействии простых веществ. В лабораторной практике их обычно получают термическим разложением карбонатов, нитратов, оксалатов и некоторых других соединений Co и Ni, например:

$$MCO_3 = MO + CO_2 \qquad (350^0C, \text{вакуум})$$

$$2M(NO_3)_2 = 2MO + 4NO_2 + O_2 \qquad (1000^0C)$$

Таблица 12.3

Свойства оксидов металлов триады железа

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^0C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль
FeO	Черные кристаллы	~1360	–265	–244
CoO	Оливково-зеленые Кристаллы	Разлагается при 2800^0C	–239	–215
NiO	Серо-зеленые кристаллы	1955	–240	–212
Fe_2O_3	Красные кристаллы	Плавится с разложением при 1565^0C	–822	–740
Fe_3O_4	Черные кристаллы	Выше 1540^0C разлагается	–1117	–1014
Co_3O_4	Черные кристаллы	Разлагается при 900^0C	–887	–767

Оксид железа (+2) FeO обычно получают разложением в вакууме оксалата железа, либо восстановлением оксида железа (+3):

$$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O \quad (\text{при } 300^0C)$$

$$Fe_2O_3 + Fe = 3FeO \quad (\text{при } 900^0C)$$

Оксиды MO обладают основными свойствами. Они не растворяются в воде и не реагируют со щелочами, но с кислотами образуют соответствующие соли, например:

$$MO + 2HCl = MCl_2 + H_2O$$

При повышенной температуре оксиды MO могут быть восстановлены до соответствующих металлов:

$$MO + H_2 = M + H_2O$$

При нагревании в кислороде оксиды FeO и CoO окисляются до смешанных оксидов Fe_3O_4и Co_3O_4 соответственно:

$$6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$$

$$6CoO + O_2 = 2Co_3O_4$$

Гидроксиды $M(OH)_2$ – белый $Fe(OH)_2$, розовый $Co(OH)_2$ и зелёный $Ni(OH)_2$, получают при взаимодействии растворов солей M (+2) со щелочами:

$$M^{+2} + 2OH^- = M(OH)_2\downarrow$$

Получение гидроксида кобальта (+2) приводит сначала к образованию осадка синего цвета, который затем переходит в розовый гидроксид $Co(OH)_2$. Появление синего окрашивания объясняется тем, что при взаимодействии соли Co(+2) и щёлочи первоначально образуется малорастворимая основная соль Co(+2), а также гидроксид состава $3Co(OH)_2 \cdot 2H_2O$. В дальнейшем, при увеличении количества щёлочи в реакционной среде происходит дегидратация и старение этого гидроксида, что приводит к изменению его структуры, и к изменению окраски от синей до розовой.

Полученный на воздухе $Fe(OH)_2$, легко окисляется кислородом. Он практически мгновенно темнеет, образуя грязно-зелёный осадок, содержащий Fe(+2) и Fe(+3).

Этот осадок называют “зелёной ржавчиной” и иногда записывают в форме $Fe_3O_4 \cdot xH_2O$:

$$6Fe(OH)_2 + O_2 + (x–6)H_2O = 2Fe_3O_4 \cdot xH_2O$$

При дальнейшем стоянии на воздухе осадок постепенно становится бурым, это отвечает полному окислению Fe(+2) и образованию гидроксида железа (+3). На воздухе $Co(OH)_2$, восстановительная активность которого ниже, чем $Fe(OH)_2$, тоже превращается в коричневый $Co(OH)_3$, но процесс идет значительно медленнее, чем у гидроксида железа (+2):

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3$$

Пероксидом водорода и другими сильными окислителями гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ быстро окисляются до $Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_3$ соответственно:

$$2M(OH)_2 + H_2O_2 = 2M(OH)_3$$

Наиболее устойчивым к воздействию кислорода воздуха является $Ni(OH)_2$. Окислить гидроксид никеля (+2) можно только сильными окислителями, например, бромом, в сильнощелочной среде:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH = 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

Гидроксиды железа и кобальта, $M(OH)_2$, относятся к амфотерным соединениям с сильно выраженными основными свойствами и чрезвычайно слабыми кислотными. Все они легко реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей:

$$M(OH)_2 + 2HCl = MCl_2 + 2H_2O$$

Гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ медленно растворяются в концентрированных щелочах с образованием гидроксокомплексов $[Fe(OH)_4]^{2-}$ и $[Co(OH)_4]^{2-}$ тёмно-голубого цвета.

Гидроксид $Ni(OH)_2$ даже в очень жёстких условиях практически не взаимодействует с растворами щелочей.

В водных растворах Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} гидратированы и существуют в виде аквакомплексов: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ бледного голубовато-зелёного цвета, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета и $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ зелёного цвета. Эти катионы подвержены гидролизу в незначительной степени.

В отличие от Co^{2+} и Ni^{2+}, ионы Fe^{2+} в простых солях окисляются кислородом воздуха до Fe^{3+}, и поэтому эти растворы постепенно приобретают жёлто-коричневую окраску, характерную для Fe^{3+} в водных растворах
:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

Довольно устойчива к окислению на воздухе *соль Мора,* $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ее часто используют в лабораторной практике для получения в растворе иона Fe^{2+}. При растворении эта соль необратимо диссоциирует, давая неокисленный ион Fe^{2+}:

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 2NH_4^+ + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$$

Гидроксиды состава $M(OH)_3$ образуют все металлы триады железа. Однако их устойчивость убывает в ряду $Fe(OH)_3$ – $Co(OH)_3$ – $Ni(OH)_3$, что подтверждают Δ_fG^0, приведенные в табл. 12.4.

Таблица 12.4

Свойства гидроксидов $M(OH)_3$ металлов триады железа

Гидроксиды	Цвет	$T_{разл.}$, ^0C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль
$Fe(OH)_3$	Бурый	500	–826,6	–699,6
$Co(OH)_3$	Коричневый	Выше 150	–725,5	–596,4
$Ni(OH)_3$	Черный	–	–670,3	–540,0

Наиболее устойчивый из них гидроксид $Fe(OH)_3$ амфотерен с преобладанием основных свойств. Он легко растворим в кислотах, и очень медленно растворяется в горячих концентрированных щелочах (при pH > 14) с образованием бесцветных гидроксоферратов (+3) различного состава, например, $Na[Fe(OH)_4]$, $Ba_3[Fe(OH)_6]_2$ или $Na_4[Fe(OH)_7] \cdot 2H_2O$:

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

$$3Ba(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = Ba_3[Fe(OH)_6]_2$$

В результате старения бурый осадок $Fe(OH)_3$ переходит в оксогидроксид FeO(OH). Это соединение существует в виде пяти кристаллических модификаций, из которых в природе встречаются *α*-FeO(OH) – гетит и *γ*-FeO(OH) – лепидокрокит. Химическая активность состаренного гидроксида железа (+3) ниже, чем у свежеосажденного.

При нагревании $Fe(OH)_3$ теряет воду и переходит в соответствующий оксид Fe_2O_3:

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

В степени окисления +3 железо образует соли практически со всеми кислотами, многие из которых (галогениды, сульфаты, нитраты, роданиды, ацетаты и др.) хорошо растворимы. Эти соли сильно гидролизованы в водных растворах.

Гидроксид железа (+3) и его соли в водных растворах достаточно устойчивы как к окислению, так и к восстановлению. Только сильные восстановители способны перевести их в Fe (+2), а сильные окислители – в *ферраты* (+6), устойчивые только в сильнощелочной среде:

$$2Fe(OH)_3 + 6HI = 2FeI_2 + 6H_2O + I_2$$

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Ферраты получают также окислением металлического железа в щелочной среде нитратом калия или окислением Fe_2O_3 расплавами окислителей:

$$Fe + 3KNO_3 + 2KOH = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3KNO_{3(тв.)} + 4KOH_{(тв.)} = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

Ферраты (+6) – сильные окислители, они восстанавливаются до устойчивого Fe (+3):

$$2K_2FeO_4 + 16HCl = 2FeCl_3 + 3Cl_2 + 4KCl + 8H_2O$$

$$2K_2FeO_4 + 3H_2S + 2H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3S + 4KOH$$

Оксид железа (+3), Fe_2O_3 – кристаллическое вещество красно-коричневого цвета. Для кобальта и никеля оксиды такого состава неизвестны.

Оксид железа (+3) существует в виде нескольких полиморфных модификаций. Из них α-Fe_2O_3 – это природный минерал гематит, имеющий структуру корунда, он является сырьём для получения чугуна и стали. Модификация γ-Fe_2O_3 образуется при прокаливании FeO(OH) или окислении Fe_3O_4

Плавление Fe_2O_3 наступает при 1565^0C в условиях повышенного давления кислорода. При более высокой температуре оксид Fe_2O_3 разлагается с образованием смешанного оксида Fe_3O_4:

$$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$$

Оксид Fe_2O_3 относится к амфотерным соединениям со слабовыраженными кислотными свойствами. Он растворяется в кислотах, и не реагируют с растворами щелочей:

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$$

Кислотные свойства Fe_2O_3 проявляются при взаимодействии с расплавами основных оксидов, щелочей и карбонатов щелочных металлов, при этом образуются ферраты (или *ферриты*), в которых степень окисления железа +3:

$$2Fe_2O_3 + 2BaO = 2Ba(FeO_2)_2$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH_{(расплав)} = 2NaFeO_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_{3(расплав)} = 2NaFeO_2 + CO_2$$

Ферриты – это большая группа соединений Fe(+3), к которой принадлежат, например, шпинели MFe_2O_4 (где M – двухвалентные металлы: Fe, Co, Ni, Mg, Mn, Cu); гранаты $M_3Fe_5O_{12}$ и ортоферриты, $MFeO_3$ (где M – некоторые редкоземельные элементы в степени окисления +3); гексаферриты, например $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Ферриты широко используют как магнитные материалы, которые сочетают в себе высокие значения намагниченности с низкой электрической проводимостью (ферритовые антенны, сердечники).

Оксид Fe_2O_3 при нагревании может быть восстановлен водородом или оксидом углерода (+2):

$$Fe_2O_3 + H_2 = 2FeO + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

Гидроксид кобальта (+3) получают в виде коричневого осадка переменного состава, которому приписывают формулу $Co(OH)_3$, окислением гидроксида кобальта (+2) или действием щелочей на соли Co(+3):

$$Co_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Co(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

С течением времени $Co(OH)_3$ стареет и превращается в более устойчивую форму CoO(OH), которая отвечает минералу гетерогениту.

Гидроксид $Co(OH)_3$ обладает амфотерными свойствами. Известны выделенные в свободном состоянии кристаллические гидроксокобальтаты (+3), например, $K_3[Co(OH)_6]$. При сплавлении гидроксида кобальта (+3) со щелочами образуются соли кобальтаты (+3), что является подтверждением кислотных свойств:

$$CoO(OH) + 5KOH = K_5CoO_4 + 3H_2O$$

Наличие основных свойств доказывает существование простых солей, где Co(+3) является катионом: $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $CoF_3 \cdot 4{,}5H_2O$, $Co(NO_3)_3$, $CoCl_3$. Этих солей немного, и они чрезвычайно не устойчивы в растворах, поскольку восстанавливаются водой до устойчивой степени окисления Co(+2):

$$4Co^{3+} + 2H_2O = 4Co^{2+} + O_2 + 4H^+$$

Получить такие соли традиционным способом в обычных условиях, а именно взаимодействием гидроксида кобальта (+3) с кислотой невозможно, так как в силу уменьшения стабильности степени окисления +3 для кобальта, взаимодействие $Co(OH)_3$ с кислотами сопровождается восстановлением Co(+3) до Co(+2), например:

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_{4(разб.)} = 4CoSO_4 + O_2 + 10H_2O$$

При температуре 100^0C $Co(OH)_3$ частично теряет воду, переходя в CoO(OH), а при дальнейшем нагревании выше 150^0C превращается в смешанный оксид Co_3O_4:

$$12CoO(OH) = 4Co_3O_4 + O_2 + 6H_2O$$

Гидроксид $Ni(OH)_3$, чёрного цвета, образуется при окислении $Ni(OH)_2$ в щелочной среде сильными окислителями, такими как Br_2, BrO_3^-, ClO^-:

$$2Ni(OH)_2 + 2NaOH + Br_2 = 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$

$$6Ni(OH)_2 + NaBrO_3 + 3H_2O = 6Ni(OH)_3 + NaBr$$

$$2Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Ni(OH)_3 + NaCl$$

В отличие от гидроксидов железа и кобальта $Ni(OH)_3$ нельзя получить за счет обменной реакции, так как простые соли Ni (+3) неизвестны.

Подобно $Fe(OH)_3$ и $Co(OH)_3$ гидроксид $Ni(OH)_3$ практически не растворим в воде, он быстро стареет и переходит в NiO(OH).

Из-за малой стабильности степени окисления +3 для никеля, взаимодействие $Ni(OH)_3$ с кислотами сопровождается его восстановлением до Ni(+2):

$$4Ni(OH)_3 + 8HNO_3 = 4Ni(NO_3)_2 + O_2 + 10H_2O$$

$$2Ni(OH)_3 + 6HCl = 2NiCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

При нагревании гидроксид никеля (+3) разлагается с образованием смешанного оксида-гидроксида (+2, +3) состава $Ni_2O_2(OH)$.

Двойные оксиды M_3O_4 известны для железа и кобальта. Они содержат ионы металлов в степенях окисления (+2) и (+3) – $M^{+2}[M_2^{+3}O_4]$.

Оксид Fe_3O_4 (минерал магнетит) в компактном состоянии химически инертен, а в виде порошка реагирует с растворами кислот, образуя соли Fe (+2) и Fe (+3):

$$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

Оксид Fe_3O_4 может быть окислен до Fe_2O_3 либо восстановлен до FeO:

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$$

$$2Fe_3O_4 + 2H_2 = 6FeO + 2H_2O \qquad (\text{при } t > 570^0C)$$

Таким образом, оксиды железа взаимно переходят друг в друга по следующей схеме:

$$Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4 \rightleftarrows FeO$$

Смещению равновесия вправо способствует повышение температуры и связывание кислорода с помощью восстановителей. Понижение температуры и увеличение содержания кислорода в системе смещает равновесие влево.

В отличие от двойного оксида железа, *Co_3O_4* является сильным окислителем, поскольку имеет в своем составе неустойчивый Co^{3+}:

$$Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$$

12.2.4 Комплексные соединения

У металлов триады железа ярко проявляется способность к комплексообразованию, характерная для всех переходных металлов. Они образуют нейтральные, катионные и анионные комплексы, причем комплексообразование способствует стабилизации неустойчивых степеней окисления. Для железа наиболее характерно координационное число 6, а для никеля и кобальта 4 и 6.

Нейтральные комплексы. Взаимодействие металлов триады железа, находящихся в мелкодисперсном состоянии, с оксидом углерода (+2) при повышенной температуре и давлении приводит к образованию комплексных соединений – карбонилов, в которых роль лигандов выполняет молекула CO:

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

$$2Co + 8CO = Co_2(CO)_8$$

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Карбонилы железа и никеля представляют собой жидкости, а карбонил кобальта – твердое вещество. Они не растворимы в воде, но растворимы в бензоле и эфире. Эти соединения очень ядовиты, а их пары с воздухом образуют взрывчатые смеси.

При облучении ультрафиолетом $Fe(CO)_5$ образует золотисто-жёлтые кристаллы биядерного карбонила $Fe_2(CO)_9$, который при нагревании до 100^0C распадается на $Fe(CO)_5$ и карбонильный кластер $Fe_3(CO)_{12}$.

Катионные комплексы. Металлы триады железа в водных растворах существуют в виде аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Помимо них, металлы триады железа образуют множество катионных комплексов с лигандами, где донорами электронных пар являются атомы азота. Простейшими комплексами такого рода являются аммиачные комплексы (аммиакаты).

Устойчивость аммиакатов $[M(NH_3)_6]^{2+}$ растет от Fe к Co и Ni. Действительно, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ можно получить только в безводной среде. Синтез этого аммиаката проводят в большом избытке аммиака в инертной атмосфере:

$$FeBr_2 + 6NH_3 = [Fe(NH_3)_6]Br_2$$

В воде комплекс $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ мгновенно разлагается:

$$[Fe(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O = Fe(OH)_2\downarrow + 4NH_3\cdot H_2O + 2NH_4^+$$

Аммиакат кобальта (+2) более устойчив, и его получают в водной среде действием избытка аммиака на соли Co(+2) в присутствии солей аммония:

$$CoCl_2 + 6NH_3 = [Co(NH_3)_6]Cl_2$$

Аммиакат $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ обладает высокой устойчивостью в водных растворах, поэтому для его получения не требуется даже избытка аммиака, он образуется при добавлении раствора аммиака к солям никеля.

Среди аммиакатов металлов триады железа в степени окисления +3 особенно устойчив только $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Его константа устойчивости превышает таковые для всех других аммиакатов этих металлов.

Для сравнения: $\beta[Co(NH_3)_6]^{3+} = 1\cdot10^{36}$, $\beta[Co(NH_3)_6]^{2+} = 1\cdot10^{4}$, $\beta[Ni(NH_3)_6]^{2+} = 5{,}4\cdot10^{8}$.

Образование очень прочного комплекса приводит к стабилизации степени окисления +3 у кобальта. Действительно, сравним стандартные электродные потенциалы: $E^0(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1{,}92$ В и $E^0([Co(NH_3)_6]^{3+}/[Co(NH_3)_6]^{2+}) = 0{,}108$В.

Таким образом окислительные свойства Co(+3), существующего в виде аммиаката, ослабевают, а восстановительные свойства Co(+2), соответственно возрастают. Поэтому аммиакат $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ получают окислением Co(+2) кислородом воздуха в присутствии избытка аммиака:

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

Анионные комплексы. Наиболее устойчивыми являются анионные комплексы, образованные лигандами сильного поля – цианид-ионами. С увеличением заряда центрального атома растёт константа устойчивости, что является подтверждением стабилизации степени окисления +3. В результате эта степень окисления становится характерной в водных растворах не только для железа, но и для кобальта. Цианидные комплексы для никеля (+3) неизвестны.

Термодинамическая устойчивость гексацианоферрата (+2) ниже, чем у гексацианоферрата (+3), а химическая активность последнего выше. Анион гексацианоферрата (+2) образует малорастворимые соединения с различными катионами, например, $Ba_2[Fe(CN)_6]$, $K_2Ca[Fe(CN)_6]_2$. Хорошо растворим в воде гексацианоферрат (+2) калия $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$, известный под названием желтая кровяная соль. Эта соль не токсична, в отличие от гексацианоферрата (+3).

В лаборатории желтую крояную соль получают по реакции:

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

Жёлтая кровяная соль служит реактивом на ионы Fe^{3+}. При взаимодействии с ними возникает синий осадок, который называют «берлинской лазурью»:

$$3K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 = Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

В случае малых концентраций реагентов образуется коллоидный раствор $KFe[Fe(CN)_6]$:

$$K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 = KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

Гексацианоферрат (III) калия, называемый «красная кровяная соль» $K_3[Fe(CN)_6]$, можно получить при обработке «жёлтой кровяной соли» хлором или азотной кислотой:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

Красная кровяная соль является реактивом на ион Fe^{2+}. В реакции образуется «турнбулева синь» либо в виде синего осадка, либо в виде растворимой формы (коллоидного раствора) $KFe[Fe(CN)_6]$:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeCl_2 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$$

$$K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_2 = KFe[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

Доказано, что турнбулева синь и берлинская лазурь – вещества идентичные по составу, а различие в цветовых оттенках обусловлено их разным гидратным составом.

Металлы триады железа, находясь в степенях окисления +2 и +3, образуют галогенидные комплексы, устойчивость которых заметно убывает в ряду F – Cl – Br – I.

Известны комплексные соединения $[FeГ_4]^{2-}$, $[CoГ_4]^{2-}$, и $[NiГ_4]^{2-}$, где Г = F, Cl, Br.

Фторидные комплексы железа в степени окисления +3 отличаются большей устойчивостью, чем для Fe(+2). В растворах преобладают $[Fe(H_2O)F_5]^{3-}$ ($\beta = 5{,}5\cdot10^{15}$), а в твердом состоянии можно синтезировать $[FeF_6]^{3-}$. Хлоридные комплексы $[FeCl_4]^-$менее стабильны, они образуются в присутствии избытка ионов Cl^-. Известны $[FeBr_4]^-$и $[FeI_4]^-$, но они легко восстанавливаются до Fe^{2+} за счет внутримолекулярного окисления-восстановления.

Комплексы $[NiF_6]^{3-}$ в растворах не устойчивы, они разлагаются водой.

Ярко-красный гексатиоцианатоферрат (+3), $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ и синий гексатиоцианатокобальтат (+2), $[Co(SCN)_6]^{4-}$, диссоциируют в водных растворах довольно значительно. Их получают взаимодействием солей железа (+3) и, соответственно, кобальта (+2) с избытком тиоцианата калия и используют для обнаружения Fe^{3+}и Co^{2+}:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6H_2O$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6SCN^- = [Co(SCN)_6]^{4-} + 6H_2O$$

Эти реакции являются качественными на катионы Fe^{3+} и Co^{3+}.

12.2.5 Применение

Металлы триады железа используются в основном в виде сплавов.

Следует отметить, что железо имеет огромное значение в развитии человеческой цивилизации. Российский геохимик академик А. Е. Ферсман писал: «Железо не только основа всего мира, самый главный металл окружающей нас природы, оно – орудие войны и мирного труда. И трудно во всей таблице Менделеева найти другой элемент, который был бы так связан с прошлыми, настоящими и будущими судьбами человечества».

В настоящее время в промышленных масштабах железо используют в виде различных сплавов с углеродом – чугунов и сплавов с другими металлами - сталей. Известно около 15 тысяч различных легированных сплавов на основе железа, что составляет около 90 % производства всех металлов.

По техническому использованию различают чугуны литейные, передельные и специальные. Литейные сорта применяют для изготовления отливок изделий; передельные – для производства стали.

Из нелегированных сталей применяются: пластичная ферритная (~ 0,1% C); твёрдая и вязкая перлитно-ферритная (~ 0,6% C); инструментальная с повышенной твёрдостью перлитно-цементитная (~ 1% C); высокожаропрочная высокоуглеродистая (~ 1,3-1,7% C), а также закаливающаяся аустенитная сталь с высокой твёрдостью.

Для специальных целей разработаны легированные нержавеющие стали (легированные Cr, Ni и Ti); жаростойкие стали (Cr, Si, Al, Mo); быстрорежущие стали (Cr, V); конструкционные стали (Cr, Mn, Ni) и др.

Соединения железа – ферриты – используются для создания материалов с высокой магнитной проницаемостью.

Кобальт с добавками железа, никеля, самария и других металлов, применяется для получения магнитных материалов, способных сохранять высокие магнитные характеристики при высоких температурах и вибрациях, а также увеличивает

сопротивление размагничиванию. Кобальт, упрочненный карбидами титана, ванадия, тантала, хрома, молибдена, используется для изготовления режущих инструментов. Интерметаллические соединения на основе кобальта ($LaCo_5$) используют как аккумуляторы водорода. Также кобальтовые сплавы постепенно начинают конкурировать с никелевыми, которые хорошо зарекомендовали себя и давно используются в авиационной промышленности. Их исполльзуют в двигателях, где достигается достаточно высокая температура, в конструкциях авиационных турбин. Никелевые сплавы при высоких температурах теряют свою прочность (при температурах от 1038°С) и тем самым проигрывают кобальтовым. А соединения Со, введенные в стекла при их варке, обеспечивают красивый синий (кобальтовый) цвет стеклянных изделий.

Никель в чистом виде стоит дороже, чем железо и сталь, поэтому используется в тех случаях, когда невозможно обойтись другим металлом с никелевым покрытием. Так, например, из никеля изготавливают тигли и котлы, цистерны для перевозки и плавления щелочей, хранения реагентов, пищевых продуктов и др. В никелевых трубах изготавливают конденсаты. Инструменты их этого металла устойчивы при взаимодействии с агрессивными элементами, поэтому они практически незаменимы в химических лабораториях и медицинских центрах. Различные приборы из никеля применяются для телевидения, радиолокации и атомной техники.

Сплавы никеля делят на четыре группы: конструкционные, жаростойкие, термоэлектродные и сплавы с особыми свойствами. Сплавы *никеля* с хромом (нихром) и никеля с медью (константан) используют для изготовления электронагревательных элементов. Из монеля, представляющего собой сплав никеля с добавками меди, железа и марганца, чеканят монеты. Инвар — сплав никеля и железа, который отличается повышенной упругостью. Он применяется для изготовления эталонов длины, мерных геодезических проволок, несущих конструкций лазеров, деталей часовых механизмов и др.

Огромное значение в промышленности имеют суперсплавы, которые используют для работы при высоких температурах. Они сохраняют свою прочность и стойкость к окислению в агрессивной среде и в том интервале температур, в котором работают газовые турбины ТЭЦ, а также турбины авиационных двигателей. Основа суперсплавов – железо, кобальт, никель, легированные хромом, ванадием и в ряде сплавов алюминием. Добавки небольшого количества углерода (~0,2%) приводит к замедлению процессов диффузии при высоких температурах и, следовательно, к стабилизации прочностных характеристик.

12.2.6 Вопросы и задачи

1. Напишите электронные конфигурации элементов триады железа. Какие степени окисления проявляют эти элементы в своих соединениях? Приведите примеры соединений.
2. Сравните взаимодействие железа и кобальта: а) с кислородом; б) с угарным газом; в) с соляной кислотой; г) с азотной кислотой; д) с хлором. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания. ОВР, протекающие в растворах, уравняйте методом электронно-ионного баланса.
3. Сравните взаимодействие железа и кобальта: а) с серой; б) с хлором; в) с соляной кислотой; г) с азотной кислотой концентрированной; д) с азотной кислотой разбавленной. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания. ОВР, протекающие в растворах, уравняйте методом электронно-ионного баланса.
4. Сравните взаимодействие железа и никеля: а) с кислородом; б) с угарным газом; в) с соляной кислотой; г) с азотной кислотой; д) с иодом. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания. ОВР, протекающие в растворах, уравняйте методом электронно-ионного баланса.
5. Сравните взаимодействие кобальта и никеля: а) с кислородом; б) с бромом; в) с соляной кислотой; г) с азотной кислотой концентрированной; д) с угарным газом. Напишите уравнения реакций. Укажите условия их протекания. ОВР, протекающие в растворах, уравняйте методом электронно-ионного баланса.
6. Какие процессы протекают при ржавлении железа на воздухе? Рассмотрите механизм процесса коррозии с электрохимической точки зрения.
7. Какой металл будет разрушаться при коррозии, которая протекает на поврежденной поверхности:
   а) оцинкованного железа;
   б) луженого железа;
   в) никелированного железа?
   Напишите уравнения реакций для каждого случая? Рассмотрите механизм процесса коррозии с электрохимической точки зрения.
8. Что такое карбонилы? К какому классу соединений они относятся? Напишите уравнения реакций получения карбонилов элементов триады железа.
9. Используя метод электронных пар, определите, какую геометрическую форму имеют комплексы: $[Fe(CO)_6]$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(CO)_4]$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Предскажите их магнитные свойства.
10. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксиды и гидроксиды железа? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
11. В какой форме существует в растворе железо (+2) и железо (+3) при pH=14 и pH= 2?
12. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксиды CoO, и гидроксиды кобальта (+2) и кобальта (+3)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия их протекания.
13. Какими кислотно-основными свойствами обладают оксид NiO и гидроксиды никеля (+2) и никеля (+3)? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Укажите условия их протекания.
14. Сравните окислительные свойства гидроксидов железа (+3), кобальта (+3) и никеля (+3). Ответ подтвердите уравнениями реакций.

15. Сравните восстановительные свойства гидроксидов железа (+2), кобальта (+2) и никеля (+2). Ответ подтвердите уравнениями реакций.
16. Напишите уравнения качественных реакций на ионы Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+}.
17. Составьте уравнения реакций методом электронно-ионного баланса:
    а) $Fe + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
    б) $Fe + HNO_{3(очень\ разб.)} \rightarrow$
    в) $Co + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$
    г) $Ni + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
    д) $Ni(OH)_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$
    е) $Fe(OH)_3 + HI \rightarrow$
    ж) $Fe(OH)_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow$
    з) $Na_2FeO_4 + HCl \rightarrow$
    и) $Co(OH)_3 + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow$
    к) $Ni(OH)_3 + HCl \rightarrow$
    Напишите выражения для констант каждой равновесия. Укажите условия их протекания.
18. Предложите способ получения в несколько стадий гексацианоферрата (+3) калия из железа. Составьте уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
19. Предложите способ получения в несколько стадий никеля из сульфида никеля (+2). Составьте уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса. Укажите условия их протекания.
20. Предложите способ получения в несколько стадий тетракарбонила никеля из сульфида никеля. Составьте уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса. Укажите условия их протекания.
21. Предложите способ получения из Co_3O_4 гидроксида гексаамминкобальта (+3) в несколько стадий. Составьте уравнения реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.
22. При растворении минерала кобальтина CoAsS в концентрированной азотной кислоте в полученном растворе были обнаружены сульфат-ионы, нитрат -ионы, ионы Co^{2+}, а также мышьяковая кислота. Составьте уравнение реакции и уравняйте ее с помощью метода электронно-ионного баланса.
23. При растворении минерала миллерита NiS в концентрированной азотной кислоте в полученном растворе были обнаружены сульфат-ионы, нитрат -ионы и ионы Ni^{2+}. Составьте уравнение реакции и уравняйте ее с помощью метода электронно-ионного баланса.
24. При растворении минерала пирита FeS_2 в концентрированной азотной кислоте в полученном растворе были обнаружены сульфат-ионы, нитрат-ионы и ионы Fe^{3+}. Составьте уравнение реакции с помощью метода электронно-ионного баланса.
25. Напишите уравнение реакции $Ni(OH)_3$ с раствором соляной кислоты. Рассчитайте разность стандартных электродных потенциалов.
26. Напишите уравнение реакции бромида железа (+2) с концентрированной азотной кислотой. Рассчитайте константу равновесия этой реакции.
27. Для реакции:
    $FeCl_{2(к)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrows FeCl_{3(к)}$
    а) напишите выражение для константы равновесия;
    б) рассчитайте значение константы равновесия при $t = 273^0C$;

в) сделайте вывод о направлении смещения равновесия;
г) как изменится выход продукта реакции при следующих воздействиях:
- повышении температуры;
- понижении давления.
Ответ обоснуйте.

28. Напишите уравнения электролитической диссоциации желтой кровяной соли. Рассчитайте концентрацию ионов железа в 0,1 М растворе этой соли в присутствии 0,01 М раствора цианида калия.
29. Напишите уравнения диссоциации красной кровяной солей. Рассчитайте концентрацию ионов железа в 0,15 М растворе этой соли в присутствии 0,1 М цианида калия.
30. Опишите механизм гидролиза хлорида железа (+3) с учетом процесса поликонденсации.
31. Рассчитайте, при каком значении pH начнется выпадение гидроксида никеля (+2) при добавлении щелочи к 0,01 М раствору хлорида никеля (+2). Изменением объема раствора пренебречь.
32. Определите, выпадет ли осадок сульфида кобальта (+2), если смешать 50 мл 0,005 М раствора $CoCl_2$ и 10 мл 0,001 М раствора сульфида калия.
33. Разрушится ли ион гексаамминникель (+2) при добавлении: а) раствора щелочи; б) раствора KCN; в) Fe; г) Zn. Ответ подтвердите расчетами.
34. Железный порошок добавили к раствору хлорида железа (+3). К полученному раствору прилили раствор щелочи, а затем к образовавшемуся осадку добавили пероксид водорода. Осадок отделили и затем добавили к нему гидроксид калия и бром. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Назовите соединения железа и отметьте их цвета.
35. К раствору соли никеля (+2) добавили по каплям раствор аммиака. При этом сначала наблюдалось образование светло-зеленого осадка, а затем его растворение в избытке аммиака с образованием синего раствора. К полученному раствору добавили разбавленную серную кислоту, и затем щелочь. К выпавшему светло-зеленому осадку добавили бромную воду, и наблюдалось изменение цвета осадка на черный. Напишите уравнения реакций, указывая условия их протекания. Назовите соединения никеля и отметьте их цвета.
36. Кобальт растворили в серной кислоте. Затем к раствору полученной соли добавили щелочь. К образовавшемуся осадку добавили раствор аммиака и наблюдали растворение осадка. После добавления раствора сульфида натрия снова наблюдали образование осадка, который растворяется в азотной кислоте. Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Назовите соединения кобальта и отметьте их цвета.
37. Напишите уравнения реакций, образующих цепочку превращений, и укажите условия их протекания:
    а) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeI_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3$;
    б) $FeS_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow K_2FeO_4$;
    в) $Fe(NO_3)_2 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]$;
    г) $Co \rightarrow CoCl_2 \rightarrow Co(OH)_2 \rightarrow Co(OH)_3 \rightarrow CoSO_4 \rightarrow [Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$;
    д) $Co(OH)_3 \rightarrow CoCl_2 \rightarrow CoS \rightarrow Co(NO_3)_2 \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6]$;
    е) $Ni(OH)_3 \rightarrow NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow Ni(OH)_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiS$;
    ж) $Ni \rightarrow NiO \rightarrow NiSO_4 \rightarrow Ni(OH)_2 \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2 \rightarrow NiSO_4 \rightarrow Ni_3(PO_4)_2$.

12.3 Платиновые металлы

С увеличением числа электронов в триадах палладия и платины происходит заполнение электронных орбиталей по общим правилам, за исключением платины и палладия. В случае платины в основном состоянии происходит «проскок» одного электрона, а в случае палладия – «проскок» двух электронов, что приводит к полному завершению *d*-орбитали (табл. 12.5 и 12.6). Подобно другим тяжелым металлам платиновые металлы проявляют высокие степени окисления, вплоть до +8.

Платиновые металлы встречаются в основном в самородном виде. Это могут быть самородки, состоящие из простых веществ, либо сплавов с другими благородными металлами. Небольшие количества платиновых металлов могут входить в состав полисульфидных руд. Редкими являются минералы лаурит (RuS_2) и куперит (PtS), представляющие собой собственные сульфиды рутения и платины. Зерна платины часто встречаются в тех же россыпях, что и золото. Изредка попадаются и крупные самородки платины (до 9 кг), которые могут содержать примеси железа, других платиноидов, а также золота, серебра, меди.

Платиновые металлы в целом можно рассматривать как наименее активные в химическом отношении металлы благодаря сравнительно небольшому атомному радиусу и высокой степени перекрывания *d*-орбиталей. Их стандартные электродные потенциалы представлены в табл. 12.7 и 12.8.

Таблица 12.5

Некоторые характеристики металлов триады палладия

Свойства	Ru	Rh	Pd
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$
Металлический радиус атома, нм	0,134	0,135	0,138
Электроотрицательность	2,2	2,2	2,2
Степени окисления	0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7, +8	0, +1, (+2), +3, (+4), (+5), (+6)	0, (+1), +2, (+3), (+4)

Таблица 12.6

Некоторые характеристики металлов триады платины

Свойства	Os	Ir	Pt
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Металлический радиус атома, нм	0,135	0,136	0,139
Электроотрицательность	2,2	2,2	2,2
Степени окисления	0, (+2), (+3), +4, (+5), +6, (+7), +8	0, (+1), (+2), +3, +4, (+5), (+6)	0, (+1), +2, (+3), +4, (+5), (+6)

12.3.1 Физические и химические свойства простых веществ

Платиновые металлы представляют собой блестящие серебристо-белые металлы (кроме синевато-серого осмия), обладающие очень высокими температурами плавления и кипения (табл. 12.7 – 12.8).

Платиновые металлы обладают низкой химической активностью, однако при нагревании большинство из них (за исключением платины, которая окисляется только с поверхности) реагирует с кислородом воздуха с образованием оксидов различного состава:

$$2Pd + O_2 \xrightarrow{t} 2PdO$$

$$Ru + O_2 \xrightarrow{t} RuO_2$$

$$Ir + O_2 \xrightarrow{t} IrO_2$$

$$4Rh + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Rh_2O_3$$

$$Os + 2O_2 \xrightarrow{t} OsO_4\uparrow$$

Таблица 12.7

Свойства металлов триады палладия

Свойства	Ru	Rh	Pd
$T_{пл.}$, ^0C	2250	1960	1552
$T_{кип.}$, ^0C	4200	3760	2940
Плотность, г/см^3	12,37	12,39	11,99
Стандартный электродный потенциал, В			
$M^{2+} + 2e^- = M^0$	+0,45	–	+0,92
$M^{3+} + 3e^- = M^0$	+0,38	+0,76	–
$RuO_4 + 8H^+ + 8e^- = Ru + 4H_2O$	+1,04	–	–

Таблица 12.8

Свойства металлов триады платины

Свойства	Os	Ir	Pt
$T_{пл.}$, ^0C	3045	2444	1772
$T_{кип.}$, ^0C	5000	4380	3830
Плотность, г/см^3	22,59	22,56	21,45
Стандартный электродный потенциал, В			
$M^{2+} + 2e^- = M^0$	–	–	+1,18
$M^{3+} + 3e^- = M^0$	–	+1,16	–
$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- = Os + 4H_2O$	+0,85	–	–

Наиболее реакционноспособен осмий, что, возможно, обусловлено тем, что летучий OsO_4 удаляется из сферы реакции.

Платиновые металлы не реагируют с неметаллами в обычных условиях, однако при нагревании взаимодействуют с галогенами (раздел 12.3.5), например:

$$Pt + 2Cl_2 \xrightarrow{t} PtCl_4 \text{ (при } 250^0C)$$

С галогенами реагируют все платиновые металлы с образованием различных соединений в зависимости от условий.

Также при нагревании можно получить соединения платиновых металлов с халькогенами, например, серой:

$$Pd + S \xrightarrow{t} PdS \text{ (при } 1000^0C)$$

Сульфиды платиновых металлов также многообразны, как и галогениды. Некоторые из них представляют собой дисульфиды, соединения, аналогичные пириту. Например, такие дисульфиды образуют палладий и осмий с серой при 700^0C:

$$M + 2S \xrightarrow{t} MS_2$$

Характерным свойством платиновых металлов является способность абсорбировать на поверхности некоторые газы, особенно водород и кислород. Склонность к абсорбции значительно возрастает, когда металлы находятся в тонкодисперсном и коллоидном состояниях.

Наибольшая способность к абсорбции водорода присуща палладию: 1 объем палладия при комнатной температуре может поглотить до 900 объемов водорода. При поглощении определенного объема водорода кристаллическая решетка палладия расширяется, так как образуются твердые растворы водорода в металле. Абсорбционная способность по отношению к водороду убывает в ряду: Pd – Ir – Rh – Pt – Ru – Os. Абсорбированный водород может быть удален при нагревании металлов до 100^0C в вакууме. Легче всего он удаляется из палладия, труднее – из платины и, особенно, иридия. Платина (особенно «платиновая чернь») довольно сильно поглощает кислород: 100 объемов кислорода на один объем «платиновой черни». Другие платиновые металлы поглощают кислород значительно меньше.

Вследствие способности к абсорбции газов платиновые металлы, главным образом, палладий, платина и рутений, применяют в качестве катализаторов в реакциях гидрогенизации и окисления. Каталитическая активность их увеличивается при использовании черни.

С кислотами неокислителями платиновые металлы не реагируют. Рутений наиболее устойчив к действию кислот: на слитки этого металла не действует даже «царская водка».

Палладий и осмий реагируют с концентрированной азотной кислотой:

$$Pd + 4HNO_{3(конц.)} = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$Os + 8HNO_{3(конц.)} = OsO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

Платина и палладий растворяются в царской водке с образованием хлоридных комплексов:

$$M + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[MCl_6] + 4NO + 8H_2O \qquad (M = Pt, Pd)$$

Наилучший способ переведения рутения и осмия в раствор – это щелочное окислительное сплавление при 400^0C:

$$2Ru + 6NaNO_3 + 4NaOH \xrightarrow{t} 2Na_2RuO_4 + 6NaNO_2 + 2H_2O$$

$$2Os + 7NaNO_3 + 10NaOH \xrightarrow{t} 2Na_5OsO_6 + 7NaNO_2 + 5H_2O$$

Родий и иридий реагируют с горячим раствором хлората натрия в концентрированной соляной кислоте в запаянной ампуле при температуре 125-150^0C:

$$3Ir + 2NaClO_3 + 16HCl = 2H_2[IrCl_6] + Na_2[IrCl_6] + 6H_2O$$

Образование галогенидных комплексов способствует протеканию окислительных процессов. Например, в концентрированной соляной кислоте идет реакция окисления иридия кислородом:

$$Ir + 6HCl + O_2 = H_2[IrCl_6] + 2H_2O$$

12.3.2. Получение платиновых металлов

Как уже было сказано платиновые металлы встречаются в природе в основном в самородном состоянии. Например, самородок так называемой шлиховой платины может содержать около 80% Pt и примеси остальных платиновых металлов, золота и серебра, а также меди, никеля, железа, свинца, оксидов этих металлов, песка и т.п.

Для переработки такую «сырую платину» помещают в царскую водку, в результате этого в раствор переходят платина, иридий, палладий и родий, образуя хлоридные комплексы. Осмий и рутений не реагируют с царской водкой даже при кипячении и остаются в твердом виде. Затем, полученный раствор нагревают. Палладий и иридий переходят в более низкие степени окисления. Добавление в раствор ионов аммония переводит платину в нерастворимый гексахлороплатинат (+4) аммония, прокаливая который получают платину, свободную от основных примесей.

Не растворившиеся в царской водке осмий и рутений подвергают щелочной окислительной плавке и продукты реакции растворяют в воде, получая осматы и рутенаты. Затем переводят их в оксиды, которые восстанавливают водородом.

Иногда при очистке (аффинаже) платиновых металлов применяют электрохимические способы.

12.3.3. Кислородные соединения платиновых металлов

Особенностью платиновых металлов является образование неустойчивых кислородных соединений (табл. 12.9). Относительно устойчивыми являются тетраоксид осмия и диоксид рутения. Все соединения платины и палладия с кислородом устойчивы химически, при нагревании разлагаются.

Монооксиды, MO, образуют только палладий и платина.

Оксид палладия (+2), PdO, можно получить при сплавлении хлорида палладия (+2) с нитратом натрия при нагревании до 600^0C:

$$PdCl_2 + 4NaNO_3 \xrightarrow{t} PdO + 2Na_2O + 2NaCl + 2N_2 + 9/2O_2$$

Оксид платины (+2), PtO, получают при взаимодействии платиновой черни с кислородом:

$$2Pt_{(чернь)} + O_2 = 2PtO$$

Длительное нагревание платиновой черни в токе кислорода приводит к образованию смешанного (двойного) оксида *Pt_3O_4*:

$$3Pt_{(чернь)} + 2O_2 \xrightarrow{\text{длительно}} Pt_3O_4$$

Оксиды состава *M_2O_3* образуют родий и иридий.

Оксиды родия, Rh_2O_3, и иридия, *Ir_2O_3,* медленно растворяются в кислотах с образованием солей.

Получить Rh_2O_3, можно нагреванием родия на воздухе, либо термическим разложением нитрата или гидроксида родия (+3), либо окислением хлорида родия (+3):

$$4Rh(NO_3)_3 \xrightarrow{t} 2Rh_2O_3 + 12NO_2 + 3H_2O$$

$$2Rh(OH)_3 \xrightarrow{t} Rh_2O_3 + 3H_2O$$

$$2RhCl_3 + 1{,}5O_2 \xrightarrow{t} Rh_2O_3 + 3Cl_2$$

Оксид родия при сплавлении со щелочами дает родаты (+3), например, $NaRhO_2$:

$$Rh_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{t} 2NaRhO_2 + H_2O$$

Оксид ирридия, Ir_2O_3, получают сплавлением тетрахлороиридата (+3) с содой:

$$2Na_3[IrCl_6] + 3Na_2CO_3 \xrightarrow{t} Ir_2O_3 + 3CO_2 + 12NaCl$$

Этот оксид при нагревании диспропорционирует:

$$Ir_2O_3 \xrightarrow{t} Ir + IrO_2$$

Из *оксидов состава MO_2*, которые образуют все платиновые металлы, кроме палладия, наиболее устойчивым является *IrO_2*. Получить его можно как непосредственным окислением металла в кислороде, так и термическим разложением гидрата $IrO_2 \cdot 2H_2O$, либо окислением хлорида трехвалентного иридия:

$$IrO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} IrO_2 + 2H_2O$$

$$2IrCl_3 + 2O_2 \xrightarrow{t} 2IrO_2 + 3Cl_2$$

Оксид иридия (+4) нерастворим в большинстве кислот. Концентрированная соляная кислота переводит его в хлоридный комплекс:

$$IrO_2 + 6HCl_{(конц.)} = H_2[IrCl_6] + 2H_2O$$

При сплавлении с карбонатами IrO_2 дает иридаты (+4), например:

$$IrO_2 + CaCO_3 \xrightarrow{t} CaIrO_3 + CO_2$$

Оксид RuO_2, получающийся при окислении кислородом рутения, либо хлорида трехвалентного рутения, является самым устойчивым для рутения оксидом, он нерастворим в кислотах и щелочах. Рутенаты (+4), например, Na_2RuO_3 или Na_4RuO_4 можно получить

сплавлением этого оксида со щелочами. При нагревании выше 1300^0C RuO_2 диспропорционирует:

$$2RuO_2 \xrightarrow{t} RuO_4 + Ru$$

Таблица 12.9

Свойства оксидов платиновых металлов

Оксиды	Состояние при с.у.	$T_{пл.}$, ^{0}C	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
PdO	Черные кристаллы	Выше 800^0C разлагается	–115,5	–85,3
PtO	Черные кристаллы	Выше 350^0C Разлагается	–	–
Ir_2O_3	Коричневые кристаллы	Выше 400^0C разлагается	–	–
Rh_2O_3	Коричневые кристаллы	Выше 1100^0C разлагается	–356,0	–
RuO_2	Темно-синие кристаллы	Выше 1300^0C разлагается	–236,4	–184,1
RhO_2	Черные кристаллы	Выше 680^0C разлагается	–	–209,2
OsO_2	Желто-коричневые кристаллы	Выше 500^0C диспропорц.	–259,4	–209,2
IrO_2	Черные кристаллы	Выше 800^0C разлагается	–243,0	–188,4
PtO_2	Коричневые кристаллы	Выше 400^0C разлагается	–134,0	–84,0
RuO_4	Оранжевые кристаллы	$T_{пл.} = 25^0$C, $T_{субл.} = 27^0$C Выше 100^0C переходит в RuO_2	–239,3	–150,6
OsO_4	Бесцветные кристаллы	$T_{пл.} = 40^0$C, $T_{кип.} = 130^0$C	–394,0	–302,5
Pt_3O_4	Черные кристаллы	Выше 700^0C разлагается	–	–

Оксид OsO_2 можно получить восстановлением OsO_4 водородом при комнатной температуре:

$$OsO_4 + 2H_2 = OsO_2 + 2H_2O$$

Диоксид осмия на воздухе быстро окисляется до осмиевого ангидрида, OsO_4:

$$OsO_2 + O_2 = OsO_4$$

С соляной кислотой OsO_2 образует хлоридные комплексы, а с растворами и расплавами щелочей – осматы (+4), например, $CaOsO_3$:

$$OsO_2 + 6HCl_{(конц.)} = H_2[OsCl_6] + 2H_2O$$

$$OsO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t} 2Na_2OsO_3 + H_2O$$

При сильном нагревании диоксид осмия диспропорционирует также, как и диоксид рутения.

Оксид четырехвалентного родия, *RhO_2*, получают из трехвалентного оксида по реакции с кислородом при высоком давлении и температуре 600^0C:

$$2Rh_2O_3 + O_2 \xrightarrow{t} 4RhO_2$$

Платина образует оксид *PtO_2* в α- и β-модификациях. Оксид платины (+4) можно получить по реакции:

$$H_2[PtCl_6] + 6NaNO_3 \xrightarrow{t} \alpha\text{-}PtO_2 + 6NaCl + 3N_2 + 7{,}5O_2 + H_2O$$

Из всех платиновых металлов *тетраоксиды*, *MO_4*, образуют только рутений и осмий. Эти оксиды достаточно устойчивы (в отличие от большинства остальных оксидов платиновых металлов), они представляют собой легкоплавкие летучие кристаллические вещества. Тетраоксиды умерено растворимы в воде, и хорошо растворимы в четыреххлористом углероде, например, при температуре 20^0C в 100 г CCl_4 можно растворить 250 г OsO_4. Оксид осмия в незначительной степени реагирует с водой с образованием перосмиевой кислоты $H_2[OsO_4(OH)_2]$. Оба оксида проявляют сильные окислительные свойства, однако у оксида RuO_4 эти свойства выражены сильнее, о чем свидетельствуют стандартные окислительно-восстановительные потенциалы: $E^0(RuO_4/Ru)$ = 1,04 В; $E^0(OsO_4/Os)$ = 0,85 В. Так, оба оксида реагируют с раствором соляной кислоты, но оксид рутения взаимодействует с разбавленным раствором, а для реакции оксида осмия нужна концентрированная кислота:

$$MO_4 + 10HCl = H_2[MCl_6] + 2Cl_2 + 4H_2O \quad (M = Ru, Os)$$

Реакция тетраоксидов рутения со щелочами также является окислительно-восстановительной. Рутений восстанавливается до рутенатов (+4):

$$RuO_4 + 2KOH = K_2RuO_4 + 0{,}5O_2 + H_2O$$

Тетраоксид осмия, OsO_4, реагирует со щелочами:

$$OsO_4 + 2KOH = K_2[OsO_4(OH)_2]$$

Металлы платиновой группы образуют аморфные малорастворимые *гидроксиды* состава $M_xO_y \cdot nH_2O$.

Свежеосажденные гидроксиды – яркоокрашенные многоводные гели, при высушивании вода из них удаляется. Температура полного удаления воды может превышать 650^0C, при этом образуются оксиды платиновых металлов.

Свежеосажденный *гидратированный оксид палладия (+2)* взаимодействует со щелочами с образованием тетрагидроксопалладатов (+2):

$$PdO \cdot nH_2O + 2KOH = K_2[Pd(OH)_4] + (n-1)H_2O$$

Кислоты взаимодействуют с $PdO \cdot nH_2O$, причем растворы содержат катионы $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$:

$$PdO \cdot nH_2O + 2HClO_4 = Pd(ClO_4)_2 + (n+1)H_2O$$

Гидратированный оксид $PtO \cdot nH_2O$ образуется при действии щелочи на тетрахлорплатинаты (+2) или на растворы перхлората платины (+2) при pH = 4:

$$K_2[PtCl_4] + 2KOH + (n-1)H_2O = PtO \cdot nH_2O + 4KCl$$

Гидратированный оксид платины (+2), в отличие от аналогичного соединения палладия окисляется на воздухе до PtO_2. В избытке щелочи $PtO \cdot nH_2O$ образует анионы $[Pt(OH)_4]^{2-}$. Для платины (+2) простые неорганические соли, содержащие аквакомплексы $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ неизвестны.

Гидратированный оксид иридия (+3), $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ можно получить при действии щелочи на гексахлориридаты (+3) в инертной восстановительной атмосфере. Он реагирует с кислотами и быстро окисляется кислородом воздуха.

Гидроксид $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O$ можно получить действием щелочи на растворы солей родия (+3). Он легко растворяется в кислотах и концентрированных щелочах. Кислород окисляет его образованием темно-зеленого $RhO_2 \cdot nH_2O$, растворимого в щелочах. При восстановлении $Rh(OH)_3$ оловом (+2) в щелочной среде выпадает нерастворимый синий $Rh(OH)_2$.

Гидратированный оксид палладия (+4), $PdO_2 \cdot nH_2O$ можно получить действием щелочей на растворы, содержащие соединения палладия (+4). Он растворим в кислотах и концентрированных щелочах:

$$PdO_2 \cdot nH_2O + 6HCl = H_2[PdCl_6] + (n+2)H_2O$$

$$PdO_2 \cdot nH_2O + 2KOH = K_2[Pd(OH)_6] + (n-2)H_2O$$

Он является сильным окислителем. При нагревании до 200^0C он разлагается:

$$2PdO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{t} 2PdO + O_2 + 2nH_2O$$

Гидратированный оксид платины (+4), $PtO_2 \cdot nH_2O$ образуется при добавлении щелочи к тетрахлориду платины (+4). Он имеет несколько по-разному окрашенных гидратных форм. Растворение в кислотах и щелочах идет с образованием комплексных соединений:

$$PtO_2 \cdot nH_2O + 6HCl = H_2[PtCl_6] + (n+2)H_2O$$

$$PtO_2 \cdot nH_2O + 2KOH = K_2[Pt(OH)_6] + (n-2)H_2O$$

Гидроксид иридия (+4), *$Ir(OH)_4$,* можно получить гидролизом галогенидов или иридатов (+4). Он не взаимодействует со щелочами, но растворяется в соляной кислоте за счет образования хлоридного комплекса:

$$Ir(OH)_4 + 6HCl = H_2[IrCl_6] + 4H_2O$$

Высший оксид осмия, OsO_4, способен растворяться в воде, образуя раствор, содержащий комплекс $H_2[OsO_4(OH)_2]$, при действии на этот раствор концентрированных щелочей выделяется красный осадок кристаллических осматов (+8) – *пересматов*:

$$OsO_4 + 2H_2O = H_2[OsO_4(OH)_2]$$

$$H_2[OsO_4(OH)_2] + 2KOH = K_2[OsO_4(OH)_2] + 2H_2O$$

12.3.4. Комплексные соединения платиновых металлов и некоторые соли

Химия комплексных соединений платиновых металлов весьма разнообразна. Эти элементы образуют катионные, анионные и нейтральные комплексы.

Платиновые элементы образуют нейтральные комплексы с оксидом углерода, подобно элементам триады железа. Эти соединения называются карбонилами. Карбонилы подгруппы железа имеют состав $Ru(CO)_5$ и $Os(CO)_5$. Эти соединения представляют собой летучие жидкости. Как и в случае пентакарбонила железа, их молекулы имеют форму тригональной бипирамиды.

Родий и иридий подобно кобальту, к подгруппе которого они относятся, образуют кластерные карбонилы $M_2(CO)_8$, где (M = Rh, Ir). Это легкоплавкие кристаллические вещества.

Платина и палладий, относящиеся к подгруппе никеля, в отличие от Ni, не образуют карбонилов состава $M(CO)_4$.

Для платины и палладия наиболее характерны катионные и анионные комплексы, в которых у комплексообразователя степень окисления (+2), а координационное число равно 4. Самые устойчивые среди них катионные - комплексы $[M(NH_3)_4]^{2+}$ и анионные галогенидные комплексы $[MГ_4]^{2-}$, (где M = Pt, Pd), а также цианидные комплексы $[M(CN)_4]^2$.

Рутений (+2) и осмий (+2) образуют комплексные соединения, которые имеют октаэдрическую конфигурация с координационным числом шесть.

Растворы, содержащие ионы $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета, получают восстановлением оксида рутения (+8) металлическим свинцом в кислой среде:

$$RuO_4 + 3Pb + 4H_2SO_4 + 20H_2O = 3[Pb(H_2O)_6]SO_4 + [Ru(H_2O)_6]SO_4$$

Оранжевый хлорид гексаамминрутения (+2) образуется при восстановлении трихлорида рутения цинковой пылью в аммиачном буферном растворе:

$$2RuCl_3 + 12NH_3 + Zn = 2[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + ZnCl_2$$

Координационная химия палладия (+2) и платины (+2) очень схожа. Важнейшим соединением палладия является тетрахлоропалладат (+2) калия, $K_2[PdCl_4]$, получающийся в виде коричневых кристаллов при добавлении хлорида калия к раствору палладия в царской водке:

$$3Pd + 2HNO_3 + 6HCl + 6KCl = 3K_2[PdCl_4] + 2NO + 4H_2O$$

Аналогичную соль платины можно получить следующим образом:

$$K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 = K_2[PtCl_4] + 2KCl + 2CO_2$$

Рутений (+2) и осмий (+2), подобно железу (+2), образуют цианидные комплексы с координационным числом шесть: $[M(CN)_6]^{4-}$, где (M = Ru, Os).

Рутений (+3) существует в виде ионов $[RuCl_6]^{3-}$, устойчивых в концентрированных солянокислых растворах.

Степень окисления +3 для родия является устойчивой. Из кислых растворов желтого цвета, содержащих ионы $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ кристаллизуются соли, например, перхлорат $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$, сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ или квасцы $CsRh(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$. При выпаривании растворов сульфата, подкисленного серной кислотой, выделяются красные кристаллы $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, представляющие собой комплексную кислоту.

Комплексный ион иридия (+3), $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$, может быть получен растворением гидратированного оксида иридия (+3) в хлорной кислоте.

Среди немногих известных соединений родия (+4) известны хлоридные комплексы, например, зеленый $Cs_2[RhCl_6]$.

Для иридия степень окисления +4 наиболее устойчива. При хлорировании смеси порошка иридия с хлоридом калия образуются галогенидные комплексы:

$$2KCl + Ir + 2Cl_2 \xrightarrow{t} K_2[IrCl_6]$$

Комплексы палладия (+4) можно получить окислением комплексов палладия (+2) хлором, азотной кислотой или пероксодисульфатом:

$$K_2[PdCl_4] + (NH_4)_2S_2O_8 + 6KCN = K_2[Pd(CN)_6] + 2K_2SO_4 + 2NH_4Cl + 2KCl$$

Комплексные соединения Pd (+4) являются сильными окислителями и при нагревании переходят в комплексы палладия (+2).

Соединения платины (+4) более устойчивы, чем соединения палладия (+4).

Аммонийную соль платинохлороводородной кислоты, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, используют для выделения платины из растворов при переработке руды поскольку термолиз этой соли приводит к получению металлической платины, так называемой «платиновой черни»:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \xrightarrow{t} Pt + 2Cl_2 + 2NH_4Cl$$

Платиновые элементы в степени окисления (+5) имеют только фторидные комплексы $[MF_6]^-$, в том числе $O_2[PtF_6]$ и $[XeF]^+[PtF_6]^-$.

Степень окисления (+6) характерна для комплексов рутения и осмия. Большинство из них имеет смешанные лиганды, например. $[OsO_4F_2]^{4-}$, $[OsO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$.

12.3.5. Галогениды платиновых металлов

Галогениды платиновых металлов обычно рассматриваются отдельно в связи с многообразием этих соединений. Все благородные металлы в различных степенях окисления образуют галогениды. С увеличением степени окисления металла связь в галогенидах приобретает все более выраженный ковалентных характер.

Из гептафторидов известен лишь OsF_7, образующийся при взаимодействии простых веществ при высоком давлении и температуре 600^0C:

$$2Os + 7F_2 \xrightarrow{t,p} 2OsF_7$$

Наибольшей реакционной способностью среди остальных галогенидов платиновых металлов обладают гексафториды. Они образуются при фторировании металлов при повышенном давлении и температуре:

$$2M + 6F_2 \xrightarrow{t,p} 2MF_6$$

Гексафториды представляют собой летучие вещества молекулярного строения, энергично окисляющие воду, например:

$$2PtF_6 + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2$$

$$6IrF_6 + 18H_2O = 36HF + 1{,}5O_2 + O_3 + 6IrO_2$$

При нагревании гексафториды разлагаются на низшие фториды и фтор:

$$4PtF_6 \xrightarrow{t} 2PtF_4 + 2PtF_5 + 3F_2$$

Гексафториды являются очень сильными окислителями. Наиболее сильно окислительные свойства выражены у гексафторида платины, который реагирует даже со стеклом, оксидом азота (+2), трихлоридом фтора и даже с ксеноном.

Пентафториды, известные для всех платиноидов, кроме палладия, получают фторированием металлов при 300^0C.

Пентахлорид известен только для осмия, $OsCl_5$.

Тетрафториды и трифториды платиновых металлов получают восстановлением высших фторидов, а также фторированием простых веществ или низших галогенидов. Все эти вещества легко гидролизуются.

Тетрахлориды известны для рутения, осмия, иридия и платины. Эти соединения хорошо растворимы в воде.

Бромид и иодид платины (+4) малорастворимы в воде, поэтому, например, иодид платины (+4) получают действием иодида калия на концентрированный раствор платинохлористоводородной кислоты:

$$H_2[PtCl_6] + 2KI = PtI_4\downarrow + 4KCl + 2HCl$$

Трихлориды осмия, рутения и иридия получают прямым хлорированием при высоких температурах.

Среди дигалогенидов наиболее устойчивы и изучены дихлориды палладия и платины. Из солянокислого раствора дихлорида палладия кристаллизуется дигидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, действием на него бромидом или иодидом можно осадить соответствующие дигалогениды $PdBr_2$ и PdI_2. Они легко восстанавливаются до металла водородом:

$$PdI_2 + H_2 = Pd + 2HI$$

12.3.6. Применение

Платина – один из самых дорогих в наше время благородный металл. Из платины изготавливают ювелирные украшения. Ежегодно на производство ювелирных украшений потребляется около 50 тонн платины по всему миру. Наибольшую востребованность получил сплав 950-ой пробы, состоящий из 95% платины и 5% иридия. Иридиевая лигатура придаёт ювелирному сплаву большую твёрдость и упругость.

Платина используется в банковской сфере. Платиновые слитки можно приобрести в

любом банке по установленному курсу. Платина считается одним из самых высокодоходных инструментов для инвестирования.

Из платины производят постоянные магниты и стабильные электроконтакты. Платиновым слоем покрывают специальные лазерные зеркала, элементы СВЧ-техники. Платину также используют в термометрах сопротивления и нагревательных элементах.

В химической промышленности платина используется как катализатор многих химических реакций. Она ускоряет присоединение водорода к ароматическим соединениям даже при комнатной температуре. Из платины делают химически стойкую лабораторную посуду, которая выдерживает большие температуры при нагреве. Из сплавов платины изготавливают электроды, которые используют при получении перекиси водорода электролитическим способом.

Палладий широко применяется в электронике и в химической промышленности, служит катализатором, из него изготавливают химическую посуду и другое стойкое к воздействиям оборудование.

Палладий используется в качестве катализатора для многих практически важных реакций, например, гидрогенизации жиров и крекинга нефти. Его используют в качестве катализатора при производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов, серной, азотной, уксусной кислот, удобрений, взрывчатых веществ, аммиака, и других продуктов органического синтеза.

Хлорид палладия используется для обнаружения угарного газа в воздухе или газовых смесях.

С семидесятых годов прошлого века палладий активно стал использоваться в автомобильной промышленности в катализаторах дожигания выхлопных газов.

Из палладия изготавливают медицинские инструменты. Благодаря своей высокой биологической совместимости он востребован при производстве кардиостимуляторов. Здесь особенно важно то, что палладий не вызывает аллергических реакций.

Палладий и сплавы на его основе широко используются в электронике для покрытий, устойчивых к действию сульфидов. В чистом виде палладий входит в состав керамических конденсаторов, которые нашли применение в производстве мобильных телефонов, компьютеров, широкоэкранных телевизоров и других электронных приборов.

Палладий получил широкое распространение в ювелирном деле. Он достаточно легко поддается обработке, отлично полируется, не подвержен коррозии, не теряет своего естественного блеска в течение очень длительного времени.

При изготовлении ювелирных украшений применяется, как правило, не чистый палладий, а его сплавы с различными химическими элементами, самыми распространенными из которых являются серебро, никель, кобальт и рутений. Правительство РФ официально установило 500 и 850 пробы палладия. Это самые распространенные виды проб, которые имеются у большинства ювелирных изделий.

Палладий используется для получения белого золота. Даже 1 - 2% его хватает, чтобысплавы золота приобретали серебристо-белый оттенок. Так, например, белое золото 583 пробы содержит 13% палладия. Белое золото 750-й пробы имеет следующий состав: Au – 75 %, Ag – 4 %, Pd – 21 % (для этой пробы состав может изменяться).

Иридий применяется в основном в виде сплавов. Благодаря твердости и прочности даже незначительное количество металла делает сплавы износостойкими. Иридиевые покрытия используется при изготовлении биметаллической проволоки для электронных ламп. В химической промышленности иридий является компонентом сплавов для химически и термически стойкой посуды. В чашах из сплава платины с иридием производится растворение золота с помощью царской водки. Из чистого металла изготавливают детали для особо точных приборов и аппаратуры, применяемой в лабораториях. В стекольной промышленности используются иридиевые мундштуки, позволяющие работать с тугоплавким стеклом. Наряду с другими металлами иридий

является компонентом сплавов для производства автомобильных свечей зажигания. Его применение продлевает срок службы этой продукции.

Значительную роль иридий играет и в медицине. Иридиевые сплавы используются для изготовления хирургических инструментов, кардиостимуляторов.

Рутений нашел свое применение в электронной промышленности. Треть от добываемого металла используется предприятиями электрохимического цикла.

Рутениевые катализаторы применяются в водоочистных системах космических аппаратов. В металлургии металл используется в качестве легирующей добавки сплавов для изготовления турбинных лопастей реактивных двигателей, деталей ракет.

Важнейший потребитель родия – химическая промышленность. Из сплава платины с родием изготавливают катализаторные сетки, на которых происходит окисление аммиака при производстве азотной кислоты.

Другой крупный потребитель родия – стекольная промышленность. Из сплава родия с платиной (обычно 7 % Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей.

Стабильность термоэлектрических свойств и большая тугоплавкость давно сделали родий исключительно важным материалом для термопар в технике измерения высоких температур. Например, термопара из платинородиевой проволоки позволяет измерять температуру до 1800^0C.

Родием покрывают рефлекторы прожекторов и технические зеркала прецизионных измерительных инструментов самого различного назначения. Особый блеск и красоту родиевые покрытия придают ювелирным изделиям.

Осмий используется во многих сплавах, что делает их очень износостойкими. Сплавы осмия с вольфрамом, никелем и кобальтом применяются электрохимической отрасли. Добавки осмия к стали режущих сортов позволяют создавать острейшие лезвия технических, медицинских, промышленных ножей. Осмиевые катализаторы используются при гидрировании органических соединений, в производстве лекарств, при синтезе аммиака. Тетраоксид осмия находит своё применение, как катализатор, при производстве некоторых синтетических лекарств.

Сплав платины (90 %) и осмия (10 %) применяется в хирургических имплантатах, и при замещении клапанов лёгочного ствола. Сплав осмия с вольфрамом, «осрам» использовался для изготовления нитей ламп накаливания.

Поскольку осмий диамагнитен, его активно используют при создании часовых механизмов и компасов.

12.3.7. Вопросы и задачи

1. Запишите электронные конфигурации валентных орбиталей металлов триады палладия. Какие степени окисления могут проявлять эти элементы?
2. Запишите электронные конфигурации валентных орбиталей металлов триады платины. Какие степени окисления могут проявлять эти элементы?
3. Объясните низкую химическую активность платиновых металлов.
4. Какие координационные числа характерны для металлов триад платины и палладия? Определите геометрическую конфигурацию и магнитные свойства следующих ионов: а) гексаамминрутений (+2); б) тетрахлороплатинат (+2).
5. Назовите следующие комплексные соединения, определите координационные числа и заряд ионов-комплексообразователей: $K_2[Pd(OH)_4]$, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $H_2[OsO_4(OH)_2]$, $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$.
6. Составьте методом электронно-ионного баланса уравнение реакции получения платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 из платины с использованием «царской водки». Напишите выражение для константы равновесия.
7. Допишите уравнения реакций:
   а) $Na_2[PdCl_4] + NH_3 \rightarrow$
   б) $[Pd(NH_3)_4]Br_2 + CsCl \rightarrow$
   Напишите выражения для констант равновесия.
8. Составьте уравнения реакций методом электронно-ионного баланса:
   а) $Pd + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$
   б) $Os + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$
   в) $Pt + HNO_3 + HCl \rightarrow$
   г) $Ir + HCl + O_2 \rightarrow$
   д) $Ru + KNO_3 + KOH \rightarrow$
   Напишите выражения для констант равновесия каждой реакции.
9. Раствор, полученный в результате взаимодействия иридия с соляной кислотой в присутствии хлора, обработали щелочью и наблюдали образование осадка черного цвета. Этот осадок можно получить другим путем – при гидролизе хлорида иридия, а также он хорошо растворяется в соляной кислоте. Напишите соответствующие уравнения реакций, указывая условия их протекания. Назовите получающиеся вещества и отметьте их цвета.
10. Осуществите превращения:
    а) $H_2[PtCl_6] \rightarrow Na_2[PtCl_6] \rightarrow Na_2[PtCl_4] \rightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2$;
    б) $PdO \rightarrow Pd \rightarrow Pd(NO_3)_2 \rightarrow Pd(OH)_2 \rightarrow H_2[PdCl_4]$;
    в) $Rh \rightarrow Rh_2O_3 \rightarrow Rh(NO_3)_3 \rightarrow Rh_2O_3 \rightarrow NaRhO_2$;
    г) $IrO_2 \rightarrow Ir \rightarrow H_2[IrCl_6] \rightarrow Ir(OH)_4 \rightarrow IrO_2$;
    д) $RuCl_4 \rightarrow RuO_2 \rightarrow RuO_4 \rightarrow K_2RuO_4 \rightarrow RuO_2$;
    е) $OsO_4 \rightarrow OsO_2 \rightarrow Os \rightarrow OsO_4 \rightarrow Rb_2[OsO_4(OH)_2]$.
    Укажите условия протекания реакций. ОВР уравняйте с помощью метода электронно-ионного баланса.

13. Химия элементов 11-й группы

13.1. Общая характеристика

В состав 11-й группы периодической системы входят медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au) и рентгений (Rg). Рентгений – искусственно синтезированный элемент, наиболее долгоживущий изотоп которого имеет период полураспада 2,1 с. Химические свойства его не изучены. Электронная конфигурация атомов этой группы в основном состоянии $(n-1)d^{10}ns^1$.

Для меди, серебра и золота, завершённость *d*-орбитали обусловливает относительную устойчивость степени окисления (+1). В отличие от переходных элементов других групп максимальная степень окисления меди, серебра и золота, группы превышает номер группы в короткопериодной периодической системе. В водных растворах у меди устойчива степень окисления (+2), у серебра (+1), у золота (+3).

Металлический радиус растет от меди к серебру, а при переходе к золоту остается неизменным вследствие лантаноидного сжатия (табл. 13.1). Среди переходных элементов золото имеет самую большую электроотрицательность. Её значение 2,54 близко к электроотрицательности таких неметаллов как селен (2,55) и углерод (2,55). Поэтому золото способно образовывать ионные соединения, в которых у золота проявляется отрицательная степень окисления (–1), например, CsAu, Cs_3OAu, K_3OAu.

Содержание меди в земной коре $1\cdot10^{-2}$ мас.%, серебра $1\cdot10^{-5}$ мас.%, а золота $1\cdot10^{-6}$ мас.%. Медь, серебро и золото встречаются в природе как в самородном состоянии, так и в виде минералов, например, $CuFeS_2$ – халькопирит, Cu_2S – халькозин, а также Ag_2S – аргентит, $AuTe_2$ – калаверит.

Таблица 13.1

Некоторые характеристики меди, серебра и золота

Свойства	Cu	Ag	Au
Электронная конфигурация валентных орбиталей	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Металлический радиус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Электроотрицательность	1,90	1,93	2,54

13.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Мягкие, тягучие и ковкие металлы подгруппы меди, обладают исключительно высокими значениями тепло- и электропроводности. Медь имеет красноватую окраску, серебро – белую, а золото – жёлтую. Физические свойства этих металлов представлены в табл. 13.2.

Химическая активность металлов невысока и уменьшается от меди к золоту.

Медь вступает в реакцию с кислородом при температуре красного каления:

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

При плавлении меди на воздухе в ее поверхностном слое образуется оксид Cu_2O.

В кислородной плазме происходит окисление серебра с образованием тонкого поверхностного слоя оксида.

Золото реагирует с озоном при УФ-облучении, окисляясь с поверхности:

$$2Au + 3O_3 = Au_2O_3 + O_2$$

В отличие от золота и серебра медь на воздухе в присутствии паров воды и CO_2 окисляется с поверхности и покрывается зелёной плёнкой основного карбоната:

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$

Серебро на влажном воздухе, содержащем примеси сероводорода, чернеет из-за образования на его поверхности сульфида Ag_2S. Реакцию, приводящую к потемнению металла, можно описать следующим уравнением:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Нагревание меди или серебра с серой приводит к получению сульфидов составов CuS, Cu_2S и Ag_2S, соответственно.

Таблица 13.2

Свойства металлов 11-й группы

Свойства	Cu	Ag	Au
$T_{пл.}$, ^0C	1083	961	1064
$T_{кип.}$, ^0C	2570	2160	2808
Стандартный электродный потенциал, В: $M^+ + e^- = M^0$ $M^{2+} + 2e^- = M^0$ $M^{3+} + 3e^- = M^0$	 +0,52 +0,34 –	 +0,80 – –	 +1,87 – +1,50
Плотность, г/см^3	8,96	10,50	19,32

Металлы подгруппы меди не реагируют с водородом, азотом и углеродом, даже при высоких температурах, но активно взаимодействуют с галогенами. При нагревании, под действием света и в присутствии влаги реакции ускоряются. Медь и серебро образуют галогениды составов $CuГ_2$ (за исключением иодида CuI) и AgГ:

$$Cu + Г_2 = CuГ_2 \text{ (с иодом CuI)}$$

$$2Ag + Г_2 = 2AgГ \text{ (со фтором } AgF_2\text{)}$$

Золото в обычных условиях взаимодействует только с бромом, а реакции с сухими хлором и иодом проходят при нагревании. В зависимости от температуры могут получаться хлориды и бромиды Au(+3) или Au(+1). Исключение составляет иод, с которым золото напрямую образует только AuI:

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$$

$$2Au + Cl_2 = 2AuCl$$

$$2Au + I_2 = 2AuI$$

С металлами Cu, Ag и Au образуют сплавы, причём золото дает с медью и серебром непрерывные ряды твёрдых растворов, а медь с серебром не могут неограниченно растворяться друг в друге.

Все три металла со ртутью образуют амальгамы, причём амальгамы серебра и золота содержат интерметаллиды: Ag_4Hg, Ag_5Hg_8, AuHg, $AgHg_3$ и Ag_3Hg.

Медь, серебро и золото в электрохимическом ряду напряжений находятся правее водорода, причём золото, имеющее самый высокий стандартный электродный потенциал (табл.13.2), наиболее “благородно” среди всех металлов.

Медь и серебро взаимодействуют с азотной кислотой различных концентраций и с горячей концентрированной серной кислотой:

$$Cu + 4HNO_{3(конц.)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_{3(30\%)} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag + 2HNO_{3(конц.)} = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_{3(30\%)} = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_{4(конц.)} = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_{4(конц.)} = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Если последнюю реакцию проводить при температуре близкой к 100^0C, возможно образование побочного продукта – сульфида меди Cu_2S чёрного цвета:

$$5Cu + 4H_2SO_{4(конц.)} = 3CuSO_4 + Cu_2S + 4H_2O$$

При нагревании выше 270^0C эта реакция прекращается.

Золото растворяется в горячей селеновой кислоте, которая обладает очень сильными окислительными свойствами, в результате чего образуется полимерный продукт – оксоселенит золота(+3):

$$2Au + 3H_2SeO_4 = Au_2O(SeO_3)_2 + H_2SeO_3 + 2H_2O$$

Ни один из металлов подгруппы меди не взаимодействует с кислотами-неокислителями, если только в реакции не участвует дополнительный окислитель или комплексообразователь. Так, за счёт комплексообразования медь растворяется в концентрированной бромоводородной кислоте, (аналогичный хлоридный комплекс менее устойчив), а золото – в царской водке:

$$2Cu + 4HBr = 2H[CuBr_2] + H_2$$

$$Au + HNO_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

В этой реакции азотная кислота играет роль окислителя, а соляная кислота – донора лигандов, ионов Cl^-, которые связывают окисленное золото в комплексный ион $[AuCl_4]^-$.

Растворение золота может также происходить и в соляной кислоте, если в нее в качестве окислителя добавить хлор:

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$$

Металлы группы меди можно перевести в раствор действием цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода воздуха, который окисляет медь до Cu(+2), а серебро и золото до (+1):

$$2Cu + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 2K_2[Cu(CN)_4] + 4KOH$$

$$4M + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[M(CN)_2] + 4NaOH \qquad (M = Ag, Au)$$

Все металлы подгруппы меди устойчивы по отношению к щелочам.

13.1.2. Получение меди, серебра и золота

Медь извлекают из руд по очень сложным технологиям либо пирометаллургическим, либо гидрометаллургическим способом.

Пирометаллургический процесс можно выразить суммарной схемой:

$$2CuFeS_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$$

Этот процесс можно считать практически безотходным, так как шлаки используются в производстве шлакобетона, каменного литья и т.п., а SO_2 идёт на производство серной кислоты.

Гидрометаллургические методы получения меди основаны на обработке руд раствором H_2SO_4 или аммиака. При этом происходит селективное растворение минералов. Из полученных растворов медь выделяют электролитически или действием металлического железа.

Основным источником для получения промышленных количеств *серебра* служат либо отходы переработки полиметаллических сульфидных руд – медных или свинцово–цинковых, либо шламы электрохимического рафинирования меди. Другим значимым источником Ag является шлак, остающийся при переработке свинцовых руд.

Золото обычно добывают из самородных месторождений механическим путём (промыванием). Достаточно широко также используется цианидный способ – золотоносную породу обрабатывают разбавленным раствором NaCN в присутствии кислорода воздуха. Получаемый цианидный раствор обрабатывают цинком:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Иногда для извлечения золота используют амальгамирование – золото из золотоносного песка по специальной технологии растворяют в ртути, которую затем удаляют из амальгамы отгонкой.

13.1.3. Кислородные соединения 11-й группы

Все элементы 11-й группы образуют оксиды, их свойства представлены в таблице 13.3.

Оксиды M_2O образуют представляют собой кристаллические вещества, термическая устойчивость которых уменьшается от меди к золоту.

Оксид Cu_2O из всех соединений меди выделяется наибольшей термической устойчивостью при высокой температуре. Он плавится без разложения при 1230^0C.
В виде порошка это соединение можно получить при осторожном восстановлении меди(+2) глюкозой в щелочной среде:

$$2Cu(OH)_2 + NaOH + C_6H_{12}O_6 = Cu_2O + C_6H_{11}O_7Na + 3H_2O$$

Получение оксида Cu_2O с помощью гидразина можно проводить и в кислой среде, избегая избытка восстановителя, чтобы не образовалась металлическая медь:

$$4Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2H_2O = 2Cu_2O + N_2 + 8CH_3COOH$$

Таблица 13.3

Свойства оксидов металлов 11-й группы

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^{0}C	$\Delta_fH^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_fG^0_{298}$, кДж/моль
Cu_2O	От желтого до красного в зависимости от размера кристаллов	1230	–173	–151
Ag_2O	Темно-коричневый	815	–31	–11
CuO	Черный	1335	–162	–129
Ag_2O_2	Темно-серый	–*	–25	–
Au_2O_3	Темно-коричневый	–*	–13	+79

* – разлагается до плавления

Оксид Cu_2O можно также получить прямым взаимодействием компонентов при недостатке кислорода, или нагреванием в вакууме при 1000^0C эквимолярных количеств CuO и Cu, а также при термическом разложении при 1100^0C оксида меди (II):

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$$

$$CuO + Cu = Cu_2O$$

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2$$

Оксид Ag_2O получают в виде осадка коричневого цвета при добавлении щёлочи к растворам солей серебра (+1):

$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Ag_2O\downarrow + H_2O$$

Оксид серебра (+1) менее устойчив, чем Cu_2O, он разлагается при температуре выше 300^0C на простые вещества.

Оксид золота Au_2O недостаточно изучен. Он имеет серо-фиолетовую окраску и разлагается на простые вещества около 200^0C.

Оксиды M_2O не взаимодействуют с водой. С помощью комплексообразования можно получить из оксидов растворимые соединения M(+1):

$$M_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[M(NH_3)_2]OH$$

$$Cu_2O + 4HCl = 2H[CuCl_2] + H_2O$$

Оксиды меди (+1) и серебра (+1) взаимодействуют с кислотами. Оксид Ag_2O реагирует с ними, если реакция идет с образованием растворимой в воде соли, например:

$$Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O$$

Поскольку у меди степень окисления (+1) неустойчива, Cu_2O диспропорционирует в разбавленном растворе H_2SO_4 и окисляется в концентрированной H_2SO_4 при нагревании:

$$Cu_2O + H_2SO_{4\,(разб.)} = Cu + CuSO_4 + H_2O$$

$$Cu_2O + 3H_2SO_{4(конц.)} = 2CuSO_4 + SO_2 + 3H_2O$$

Оксиды M_2O проявляют окислительные свойства, которые наиболее сильно выражены у оксидов серебра (+1) и золота (+1). Так, оксид серебра (+1) окисляет даже пероксид водорода:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + O_2 + H_2O$$

Гидроксиды MOH – нерастворимые в воде соединения, проявляющие основные свойства.

Гидроксид меди (+1), CuOH, неустойчивое соединение жёлтого цвета, можно получить по реакции между растворами комплексного соединения $H[CuCl_2]$ и щёлочи:

$$H[CuCl_2] + 2NaOH = CuOH\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Гидроксид меди (+1) быстро разлагается на оксид Cu_2O и воду.

Твёрдый *гидроксид AgOH* белого цвета можно синтезировать взаимодействием нитрата серебра и едкого кали при температуре минус 50^0C:

$$AgNO_3 + KOH = AgOH\downarrow + KNO_3$$

В обычных условиях AgOH также, как и CuOH крайне неустойчив, его нельзя получить прямым взаимодействием оксида Ag_2O с водой. Однако водная суспензия Ag_2O

проявляют щелочную реакцию, то есть этот оксид обладает довольно сильными основными свойствами:

$$½Ag_2O_{(тв.)} + ½H_2O \rightleftarrows Ag^+ + OH^-$$

Кроме того, Ag_2O растворяется в щелочах:

$$Ag_2O + 2NaOH + H_2O = 2Na[Ag(OH)_2]$$

Гидроксид AgOH является сильным основанием, сравнимым со щелочами NaOH или KOH, поэтому соли Ag(+1) с анионами сильных кислот не гидролизуются.

Гидроксид AuOH (или $Au_2O \cdot xH_2O$) тёмно-фиолетового цвета образуется при слабом нагревании смеси суспензии AuBr и раствора KOH:

$$AuBr + KOH = AuOH\downarrow + KBr$$

Оксиды MO. Среди оксидов MO устойчивым является CuO. Это чёрное кристаллическое практически не растворимое в воде вещество.

Получить оксид CuO можно разными способами, например, окислением порошка меди на воздухе при нагревании или обжигом сульфида:

$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$

Лабораторными методами синтеза CuO являются термическое разложение нитрата меди, или взаимодействие между горячими растворами соли Cu(+2), например, сульфата меди (+2), и щёлочи (в этой реакции сначала выпадает осадок основного сульфата меди голубого цвета, который быстро чернеет, переходя в CuO):

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO + Na_2SO_4 + H_2O$$

Оксид CuO обладает амфотерностью с преобладанием основных свойств. Он легко реагирует с кислотами:

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

Его слабые кислотные свойства проявляются при сплавлении со щелочами, образуя купраты (+2):

$$CuO + 2KOH_{(тв.)} = K_2CuO_2 + H_2O$$

Водный раствор аммиака растворяет оксид меди(+2) за счет образования устойчивого аммиаката ярко-синего цвета:

$$CuO + 4NH_3 + H_2O = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

В атмосфере водорода, а также при воздействии углерода или в токе CO при нагревании оксид CuO восстанавливается до металла:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

$$CuO + CO = Cu + CO_2$$

Гидроксид $Cu(OH)_2$ – плохо растворимое в воде вещество голубого цвета. Его можно получить из растворов солей:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Он легко отщепляет воду, превращаясь в оксид, поэтому его нужно получать в условиях, которые препятствуют обезвоживанию, например, добавляя глицерин. Гидроксид $Cu(OH)_2$ амфотерен с преобладанием основных свойств. Он легко реагирует с кислотами:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии с концентрированными щелочами $Cu(OH)_2$ образует гидроксокомплекс ярко-синего цвета:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Медь в степени окисления (+2) образует большое количество солей, многие из которых хорошо растворимы в воде. Помимо дигалогенидов $CuГ_2$, существует множество солей кислородосодержащих кислот, из которых наиболее широко известен безводный сульфат $CuSO_4$ и его пентагидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – медный купорос.

Оксид Ag_2O_2 (и, возможно, также Au_2O_2) является смешанным оксидом $M^{+1}M^{+3}O_2$ (где M = Ag, Au). Оксид серебра Ag_2O_2 в лаборатории обычно получают окислением серебра(+1) пероксодисульфатом при нагревании до 90^0C, или окислением металлического серебра озоном при нагревании:

$$2AgNO_3 + 4KOH + K_2S_2O_8 = Ag_2O_2 + 2K_2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$$

$$2Ag + 2O_3 = Ag_2O_2 + 2O_2$$

Оксид Ag_2O_2, являющийся очень сильным окислителем, растворяется в разбавленных кислотах с выделением кислорода, восстанавливаясь при этом до Ag(+1):

$$2Ag_2O_2 + 2H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + O_2 + 2H_2O$$

Стабилизация степени окисления +2 у серебра происходит при образовании комплексных ионов $[AgF_3]^-$, $[AgF_4]^{2-}$ и соединений с азотдонорными лигандами, например, с пиридином. Простые соли Ag(+2) малочисленны. Надежно подтверждено существование фторида AgF_2, используемого в химических синтезах в качестве фторирующего агента и фторосульфоната, $Ag_3(SO_3F)_2$.

Оксиды M_2O_3 представляют собой твёрдые кристаллические вещества, устойчивость которых возрастает от меди к золоту. Наиболее устойчивый Au_2O_3 разлагается на простые вещества при нагревании выше 160^0C, Ag_2O_3 устойчив только ниже -20^0C.

Оксид Cu_2O_3 гранатово-красного цвета получают окислением Cu(+2) пероксодисульфатом в щелочной среде:

$$2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_8 + 2KOH = 2K_2SO_4 + Cu_2O_3 + 3H_2O$$

Оксид Ag_2O_3 чёрного цвета получают действием озона на металлическое серебро в кислой среде или анодным окислением $AgClO_4$:

$$2Ag + O_3 = Ag_2O_3$$

Оксиды Cu_2O_3 и Ag_2O_3 являются сильными окислителями. Так, Cu_2O_3 при взаимодействии с соляной кислотой окисляет хлорид-ионы до свободного хлора:

$$Cu_2O_3 + 6HCl = 2CuCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

Гидроксиды меди (+3) и серебра (+3) неизвестны.

Наиболее устойчивый *оксид Au_2O_3* коричневого цвета образуется при осторожном обезвоживании *гидроксида $Au(OH)_3$*:

$$2Au(OH)_3 = Au_2O_3 + 3H_2O$$

Гидроксид золота (+3) (или «золотую кислоту») получают в виде желто-коричневого осадка при добавлении щелочи к золотохлороводородной кислоте:

$$H[AuCl_4] + 4NaOH = Au(OH)_3 + 4NaCl + H_2O$$

Кислотные свойства $Au(OH)_3$ преобладают над основными, он растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием тетрагидроксоауратов (+3) желтого цвета:

$$Au(OH)_3 + KOH = K[Au(OH)_4]$$

При взаимодействии $Au(OH)_3$ с сильными кислотами образуются анионные комплексы, например:

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

Золото(+3) не образует устойчивых аквакомплексов, но его комплексные соединения гидролизуются с отщеплением протона:

$$[AuCl_4]^- + H_2O = [AuCl_3(OH)]^- + Cl^- + H^+$$

Соединения золота(+3) проявляют довольно сильные окислительные свойства, даже в отсутствие восстановителей тетрагидроксоаураты (+3) в водных растворах медленно разлагаются, восстанавливаясь до Au:

$$4K[Au(OH)_4] = 4Au + 3O_2 + 6H_2O + 4KOH$$

13.2. Комплексные соединения

Для всех элементов подгруппы меди в степени окисления (+1) известны аммиачные $[M(NH_3)_2]^+$, тиосульфатные $[M(S_2O_3)_2]^{3-}$, цианидные $[M(CN)_2]^-$, галогенидные $[MГ_2]^-$ и другие комплексные ионы. Среди перечисленных выше, наибольшую устойчивость имеют цианидные комплексы. Устойчивость галогенидных комплексов (M^+) растёт в ряду F – Cl – Br – I (табл. 13.4), что отличается от закономерности роста устойчивости галогенидных комплексов переходных металлов 3 – 10-й групп, у которых наиболее стабильны фторидные комплексы.

Комплексы Cu(+1), например, аммиакаты или галогенидные комплексы на воздухе быстро окисляются до Cu(+2):

$$4[Cu(NH_3)_2]Cl + O_2 + 12NH_3 + 6H_2O = 4[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4NH_4Cl$$

$$4H[CuCl_2] + 8HCl + O_2 = 4H_2[CuCl_4] + 2H_2O$$

При этом исходные бесцветные растворы окрашиваются, соответственно, в синий или зелёный цвет.

Галогенидные комплексы золота (+1) окисляются до золота (+3):

$$[AuI_2]^- + I_2 = [AuI_4]^-$$

Водные растворы, содержащие ионы $[Cu(NH_3)_2]^+$ или $[CuCl_2]^-$, поглощают оксид углерода (+2) с образованием соединений со смешанными лигандами:

$$H[CuCl_2] + CO \rightleftarrows [CuCOCl] + HCl$$

Таблица 13.4

Константы устойчивости комплексов металлов 11-й группы в степени окисления +1

Комплекс	Cu	Ag	Au
$[M(CN)_2]^-$	$1{,}0\cdot10^{24}$	$7{,}1\cdot10^{19}$	$2{,}0\cdot10^{38}$
$[M(NH_3)_2]^+$	$7{,}2\cdot10^{10}$	$1{,}6\cdot10^{7}$	$1\cdot10^{27}$
$[M(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1{,}9\cdot10^{12}$	$2{,}9\cdot10^{13}$	–
$[MCl_2]^-$	$2{,}2\cdot10^{5}$	$6{,}0\cdot10^{4}$	$6{,}0\cdot10^{11}$
$[MBr_2]^-$	$8{,}3\cdot10^{5}$	$1{,}0\cdot10^{7}$	$2{,}9\cdot10^{12}$
$[MI_2]^-$	$7{,}1\cdot10^{8}$	$5{,}5\cdot10^{11}$	–

Нагревание или подкисление раствора [CuCOCl] приводит к регенерации CO, что можно использовать практически для обратимого поглощения угарного газа.

Для меди в устойчивой степени окисления +2 известны комплексные соединения со множеством различных лигандов. Замещение молекул воды в ионе $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ на молекулы аммиака или гидроксид ионы приводит, к образованию тетрааммиаката $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и гидроксокомплекса $[Cu(OH)_4]^{2-}$, соответственно.

Очень устойчивым является цианидный комплекс $[Cu(CN)_4]^{2-}$ (табл. 13.5). В отличие от аквакомплекса $Cu(H_2O)_4]^{2+}$, аммиаката $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и гидроксокомплекса $[Cu(OH)_4]^{2-}$

его не удаётся разрушить ни действием сероводорода, ни щелочью. Действительно, для этого процесса, равновесие смещено влево ($К_{(равн.)} = 1{,}5\cdot10^{-25}$):

$$[Cu(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightleftarrows CuS + 2HCN + 2CN^-$$

В то время как для следующей реакции $К_{(равн.)} = 7\cdot10^{13}$, и равновесие смещено вправо:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2S \rightleftarrows CuS + 2H^+ + 4H_2O$$

Таблица 13.5

Константы устойчивости комплексов меди в степени окисления +2

комплекс	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$
β	$2\cdot10^{27}$	$5\cdot10^{12}$	$1\cdot10^{16}$

При добавлении HCl, HBr, LiCl или LiBr к водным растворам Cu(+2), можно получить галогенидные комплексы $[CuCl_4]^{2-}$ и $[CuBr_4]^{2-}$, имеющие гораздо более низкую устойчивость, чем цианидные и аммиачные комплексы.

Серебро (+2) образует фторидные $[AgF_3]^-$, $[AgF_4]^{2-}$ и некоторые другие комплексы с азотдонорными органическими лигандами, что приводит к стабилизации этой неустойчивой для серебра степени окисления. Золото (+2) комплексных соединений не образует.

Золото в устойчивой степени окисления (+3) образует множество соединений, в состав которых оно входит в виде анионного комплекса, например, $[AuF_4]^-$, $[Au(SO_4)_2]^-$, $[Au(NO_3)_4]^-$, $[AuCl_4]^-$. Самыми устойчивыми являются цианидные и роданидные комплексы, например, $H[Au(CN)_4]\cdot3H_2O$, $H[Au(SCN)_4]\cdot2H_2O$.

Известно множество соединений Au(+3) с органическими кислород- и азотдонорными лигандами, а также смешанно-лигандные производные.

Для меди (+3) и серебра (+3) известны фторидные комплексы в соединениях $Cs[CuF_4]$, $K[AgF_4]$ и $Cs[AgF_4]$.

13.3. Применение

Медь широко используется для получения сплавов – латуней, бронз, мельхиора. Латуни (гильзовая, патронная, торговая и т.д.) – это сплавы меди с цинком, содержащие до 50% цинка. Бронзы (оловянистая, алюминиевая, бериллиевая и т.д.) – сплавы на основе меди, легированные разнообразными металлами, кроме цинка. Мельхиор – сплав меди с 20% никеля – конструкционный материал для химического машиностроения и изделий массового потребления. Константан – сплав меди с 40% никеля – сплав с высоким электросопротивлением и нулевым температурным коэффициентом проводимости. Более 50% всей добываемой меди используется в электротехнике (медные провода).

Серебро и золото – компоненты сплавов для ювелирных изделий и монет. Серебро используют для изготовления контактов, частей точной аппаратуры, лабораторной посуды, катализаторов органического синтеза.

13.3. Вопросы и задачи

1. Напишите электронную конфигурацию элементов подгруппы меди. Какие устойчивые степени окисления проявляют элементы 11-й группы в своих соединениях? Приведите примеры соединений.
2. Почему золото способно образовывать ионные соединения, в которых проявляет отрицательную степень окисления (–1)?
3. Как меняется химическая активность элементов в ряду Cu – Ag – Au?
4. В результате протекания каких реакций во влажном воздухе медь покрывается зеленой пленкой, а серебро черным налетом?
5. С какими неметаллами элементы подгруппы меди не реагируют?
6. Какие соединения образуются при реакциях элементов 11-й группы с галогенами. Приведите примеры реакций и условия их протекания.
7. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующие отношение элементов подгруппы меди к кислотам. Укажите условия протекания.
8. Напишите уравнение реакции, отражающей суммарный процесс извлечения меди из руд полиметаллургическим способом.
9. Напишите уравнение реакции позволяющей получить золото из золотоносной руды цианидным способом.
10. Приведите пять уравнений реакций, с помощью которых можно получить Cu_2O.
11. Почему водная суспензия, содержащая Ag_2O, имеет сильнощелочную среду?
12. Напишите уравнения реакций, подтверждающих то, что оксид меди (+2) проявляет слабо амфотерные свойства.
13. Какие степени окисления имеет серебро в составе оксида Ag_2O_2?
14. Напишите уравнение реакции получения «золотой кислоты», а также реакции ее взаимодействия с кислотами и щелочами.
15. Выпадет ли осадок при добавлении к 0,01М раствору тетрахлорокупрата (II) натрия объемом 300 мл 0,02М раствора сульфида натрия объемом 200 мл и 1М раствора поваренной соли объемом 100 мл?
16. Металл красного цвета, получившийся при нагревании вещества черного цвета в токе водорода, обработали концентрированной азотной кислотой. После добавления в раствор щелочи выпал осадок голубого цвета, который растворяется в аммиаке с образованием яркосинего раствора. Напишите уравнения реакций.
17. Напишите три уравнения реакций, с помощью которых можно перевести металлическое золото в комплексное соединение.
18. Напишите уравнения реакций, отвечающих цепочкам превращений. Укажите условия их протекания:
    а) $Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$;
    б) $Cu(OH)_2 \rightarrow Cu_2O \rightarrow H[CuCl_2] \rightarrow CuOH \rightarrow Cu_2O$;
    в) $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag_2S$;
    г) $AgBr \rightarrow Ag(NH_3)_2]Br \rightarrow Ag_2O \rightarrow Ag \rightarrow Ag_2O_3$;
    д) $Au \rightarrow H[AuCl_4] \rightarrow Au(OH)_3 \rightarrow Au_2O_3 \rightarrow H[Au(NO_3)_4]$.

14. Химия элементов 12-й группы

14.1. Общая характеристика

В 12-ю группу входят элементы цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg) и коперниций (Cn). Наиболее стабильный изотоп коперниция имеет период полураспада 34 с.

Важнейшие характеристики цинка, кадмия и ртути представлены в табл. 14.1. Эти элементы имеют завершенную *d*-орбиталь, поэтому они, хотя и относятся к числу переходных, но по ряду свойств отличаются от них. В частности, они не имеют того многообразия степеней окисления, как другие переходные элементы, предшествующие им в периодах. Для элементов этой группы характерны степени окисления (0) и (+2), хотя ртуть образует также соединения, в которых содержится довольно устойчивая группировка $[Hg – Hg]^{2+}$, где степень окисления ртути (+1).

По распространенности цинк занимает 24-е место ($2 \cdot 10^{-2}$ мас.%), кадмий – 48-е ($5 \cdot 10^{-4}$мас.%), ртуть – 57 место ($1 \cdot 10^{-4}$мас.%). Металлы 12-й группы присутствуют в земной коре преимущественно в виде сульфидов, которые находятся в глубокозалегающих породах. Важнейшие минералы цинка – ZnS (сфалерит, вюрцит) и $ZnCO_3$ (смитсонит). Кадмий сопутствует цинку в полиметаллических рудах и лишь изредка образует самостоятельное месторождение CdS – гринокит. Главной рудой ртути является легкоплавкая порода киноварь HgS. Несмотря на то, что ртуть распространена в природе меньше, она стала известна человеку раньше, чем цинк и кадмий, поскольку её соединения легко разлагаются с выделением металлической ртути. Изредка на скальных породах обнаруживаются небольшие лужицы металлической ртути, например, на Аль-Модена в Испании.

Таблица 14.1

Некоторые характеристики цинка, кадмия и ртути

Свойства	Zn	Cd	Hg
Электронная конфигурация валентных электронов	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Металлический радиус атома, нм	0,139	0,156	0,160
Электроотрицательность	1,7	1,7	2,0
Степени окисления	0, +2	0, +2	0, +1, +2

14.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Цинк и кадмий – серебристо-белые металлы мягкие и легкоплавкие. Ртуть в обычных условиях жидкий летучий металл. Низкие температуры плавления (табл. 14.2) отличают их от других переходных металлов, обычно тугоплавких.

На воздухе цинк и кадмий покрываются оксидными плёнками и теряют блеск. Поверхностная плёнка на цинке имеет состав основного карбоната $nZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, где n = 1 или 2.

Ртуть окисляется кислородом воздуха медленно, реакция начинается только выше 300^0C, а мелкодисперсные цинк и кадмий при нагревании быстро сгорают с образованием оксидов состава MO:

$$2M + O_2 = 2MO$$

При нагревании Zn и Cd окисляются галогенами и халькогенами (S, Se, Te), а реакции ртути возможны и в обычных условиях. Продуктами взаимодействия являются галогениды $MГ_2$ и, соответственно, сульфиды MS, селениды MSe, теллуриды MTe:

$$M + Г_2 = MГ_2$$

$$M + S = MS$$

Реакция между ртутью и серой происходит на холоду (при растирании в ступке ртути с серой) с образованием HgS. Это свойство используется для утилизации ртути, разлитой в помещении.

С водородом и азотом металлы напрямую не реагируют, их гидриды можно получить только косвенным путём:

$$2MI_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{эфир}} 2MH_2 + LiI + AlI_3$$

Таблица 14.2

Свойства металлов 12-й группы

Свойства	Zn	Cd	Hg
$T_{пл.}$, ^{0}C	419	321	–39
$T_{кип.}$, ^{0}C	907	767	357
Плотность, г/см^3	7,14	8,65	13,53
Стандартный электродный потенциал полуреакции, В: $M^{2+} + 2e^- = M^0$	–0,76	–0,40	+0,80

Все три металла 12-й группы образуют сплавы друг с другом и с другими металлами. Наиболее широко известны сплавы цинка с медью – латуни. Многие сплавы кадмия весьма легкоплавки (например, сплав “Вуда” имеет $T_{пл.} = 68^0$C), а сплавы ртути – амальгамы – при обычной температуре представляют собой жидкие или тестообразные вещества.

Строение амальгам зависит от природы металла, растворяемого в ртути. Ряд металлов, например, Au, Ag, Sn, легко образуют амальгамы, представляющие собой растворы металлов в ртути. Некоторые металлы реагируют с ртутью, образуя

интерметаллические соединения, вследствие чего амальгама представляет собой смесь этих соединений. Например, при получении амальгамы калия образуются соединения: KHg_9, KHg_3, K_2Hg_9, KHg_2 и KHg. Марганец, железо, никель, цинк и некоторые другие металлы амальгам не образуют, то есть с ртутью не взаимодействуют.

Амальгамы находят довольно широкое применение. Например, один из методов извлечения золота из горных пород основан на лёгкой смачиваемости этого метала ртутью и образовании амальгамы.

Цинк и кадмий, покрытые защитной плёнкой, не способны вытеснять водород из воды при обычных условиях, однако реакция с цинком возможна в горячем водяном паре:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

В электрохимическом ряду напряжений металлов Zn и Cd расположены левее водорода, а ртуть значительно правее его (табл. 14.2). В кислотах-неокислителях кадмий растворяется медленно, а цинк очень легко:

$$M + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2 \qquad (M = Zn, Cd)$$

Из кислот - неокислителей ртуть окисляет только иодоводородная кислота. В результате этой реакции образуется очень устойчивый комплексный ион $[HgI_4]^{2-}$ ($\beta = 6{,}3 \cdot 10^{23}$):

$$Hg + 4HI = H_2[HgI_4] + H_2$$

Эта реакция возможна, поскольку образование прочного комплексного иона уменьшает стандартный электродный потенциал ртути:

$$\Delta E^0 = E^0(H^+/H_2) - E^0([HgI_4]^{2-}/Hg) = 0 - (-0{,}04) = 0{,}04В$$

Кислоты-окислители реагируют со всеми металлами подгруппы цинка, причём состав продуктов восстановления зависит как от природы металла, так и от концентрации кислоты.

Наиболее часто продуктом восстановления концентрированной серной кислоты является оксид серы(+4):

$$M + 2H_2SO_{4(конц.)} = MSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Восстановление серной кислоты цинком, однако, может протекать и до серы или даже сероводорода:

$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Взаимодействие Zn, Cd и Hg с азотной кислотой также определяется концентрацией кислоты и количеством участвующего в реакции металла, например:

$$Zn + 4HNO_{3(конц.)} = Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$3Zn + 8HNO_{3(30\%)} = 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_{3(3{,}5\%)} = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$Hg_{(недост.)} + 4HNO_{3(конц.)} = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

$$6Hg_{(изб.)} + 8HNO_{3(разб.)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Металлический цинк, в отличие от Cd и Hg, может растворяться и в концентрированных щелочах:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Цинк окисляется водой и в присутствии аммиака вследствие образования прочного аммиачного комплекса:

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O = [Zn\ (NH_3)_4](OH)_2 + H_2$$

Цинк является настолько сильным восстановителем, что в сильнощелочной среде может реагировать с нитратами, превращая их в аммиак:

$$4Zn + NaNO_3 + 7NaOH + 6H_2O = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3$$

14.1.2. Получение цинка, кадмия и ртути

В промышленности цинк и кадмий получают либо химическим восстановлением (пирометаллургический способ), либо электролизом растворов соединений (гидрометаллургический способ), который преимущественно используется в наши дни.

Получение цинка проводят следующим образом: обогащённую руду (сфалерит) сначала обжигают, а затем растворяют полученный оксид в серной кислоте:

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

Полученный “сульфатный раствор” очищают от примесей Fe, Cu и Cd, а затем подвергают его электролизу, в результате которого на катоде образуется чистый металлический цинк:

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Zn + O_2 + 2H_2SO_4$$

Пирометаллургическое получение Zn из сернистых руд сводится к процессу окислительного обжига руды, и восстановлению оксида углём:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Цинк, полученный пирометаллургическим способом, отличается меньшей чистотой по сравнению с электролитическим.

Кадмий сопутствует цинку, поэтому его получают при комплексной переработке цинковых руд. Кадмий извлекают из сульфатных растворов, вытесняя его металлическим цинком:

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

В раствор насыпают порошок цинка, а когда он покрывается кадмием, его собирают с поверхности и переплавляют.

Металлическую ртуть получают при обжиге киновари HgS:

$$HgS + O_2 = Hg\uparrow + SO_2 \qquad (t > 500^0C)$$

Оксид HgO нестабилен, поэтому при обжиге ртуть получается в виде металла.

14.1.3. Кислородные соединения элементов 12-й группы

Оксиды MO синтезируют обычно из простых веществ.

Оксиды цинка и кадмия можно получить также при термическом разложении соответствующих гидроксидов, карбонатов или нитратов:

$$M(OH)_2 = MO + H_2O$$

$$MCO_3 = MO + CO_2$$

$$2M(NO_3)_2 = 2MO + 4NO_2 + O_2$$

Оксиды MO представляют собой кристаллические вещества. Оксид цинка ZnO имеет белую окраску, цвет CdO изменяется от жёлтого до темно-бурого, HgO имеет в зависимости от размера частиц красную или жёлтую окраску.

Их термодинамическая устойчивость убывает в ряду ZnO – CdO – HgO, что подтверждается уменьшением $\Delta_f G^0$ (табл. 14.3). Наиболее устойчивый из них ZnO плавится без разложения, а HgO разлагается на простые вещества уже при 400^0C.

Таблица 14.3

Свойства оксидов металлов 12-й группы

Оксиды	Цвет	$T_{пл.}$, ^{0}C	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
ZnO	Белый	1975	–351	–321
CdO	Коричневый	> 900*	–259	–229
HgO	Желтый или красный в зависимости от размера кристаллов	> 400*	–91	–59

* – температура разложения

Все оксиды MO растворяются в кислотах:

$$MO + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2O$$

Однако оксиды цинка ZnO и кадмия CdO амфотерны. Оксид ZnO легко растворяется не только в кислотах, но и в щелочах:

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + H_2O + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

У оксида кадмия кислотные свойства выражены слабее, поэтому он взаимодействует только с концентрированными растворами щелочей:

$$CdO + H_2O + 2NaOH = Na_2[Cd(OH)_4]$$

Оксид ртути проявляет только основные свойства, он не реагирует с растворами щелочей.

Нагревание оксидов группы цинка с оксидами щелочных или щелочноземельных металлов приводит к образованию соединений называемых, соответственно, цинкатами, кадматами или меркуратами (K_2MO_2, $BaMO_2$). Цинкаты и кадматы – это двойные оксиды, а меркураты – соли, содержащие анионы HgO_2^{2-}.

Гидроксиды $M(OH)_2$. Гидроксиды цинка и кадмия выделены в свободном состоянии. Это белые, плохо растворимые в воде, быстро "стареющие" вещества. Гидроксиды цинка и кадмия получают при взаимодействии щёлочи и растворов солей:

$$MCl_2 + 2KOH = M(OH)_2 + 2KCl$$

Гидроксид ртути $Hg(OH)_2$ неустойчив: уже при получении он разлагается на желтый оксид ртуть HgO и воду:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO + H_2O + 2KNO_3$$

Неустойчивый гидроксид $Hg(OH)_2$ имеет слабые основные свойства $K_{II}(Hg(OH)_2) = 10^{-11}$.

Гидроксиды $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ амфотерны с преобладанием основных свойств, которые усиливаются от цинка к кадмию. Гидроксид $Zn(OH)_2$ легко растворяется в кислотах и в щелочах:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

У гидроксида $Cd(OH)_2$ основные свойства выражены сильнее, чем кислотные, поэтому он хорошо растворяется в кислотах и очень медленно при кипячении реагирует с концентрированными щелочами с образованием тетрагидроксокадматов или гексагидроксокадматов, например:

$$Cd(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cd(OH)_4]$$

Гидроксиды $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ также легко растворяются и в водном растворе аммиака вследствие образования прочных аммиачных комплексов $[M(NH_3)_4]^{2+}$ и $[M(NH_3)_6]^{2+}$.

Цинк и его аналоги образуют большое число солей. Это, например, галогениды, сульфиды, соли кислородосодержащих кислот, комплексные соединения.

Все галогениды $MГ_2$ – бесцветные кристаллические вещества, которые, за исключением $HgBr_2$ и HgI_2, хорошо растворимы в воде. Растворимые соли металлов подгруппы цинка гидролизуются, создавая кислую среду причем степень гидролиза уменьшается от цинка к кадмию, так как усиливается основный характер гидроксидов:

$$M^{2+} + H_2O \rightleftarrows MOH^+ + H^+$$

Для сравнения:

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Константа гидролиза	$1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-4}$
Степень гидролиза в 0,1 М растворе	0,01%	0,0031%	3,2%

Растворы галогенидов кадмия, в отличие от растворов галогенидов цинка, являются слабыми электролитами. Например, в 0,1М растворе степень диссоциации $CdCl_2$ составляет всего лишь 8%. Такие соли как $CdSO_4$, $Cd(NO_3)_2$, $Cd(ClO_4)_2$ распадаются на ионы полностью.

Соли ртути (+2) диссоциируют еще слабее, чем соли кадмия. Так, в растворе нитрата ртути (II) имеются не только аквакомплексы $[Hg(H_2O)]^{2+}$, но и катионы $HgNO_3^+$, а также недиссоциированные молекулы $Hg(NO_3)_2$.

В отличие от цинка и кадмия соединения Hg(+2) обладают окислительными свойствами. Так, например, хлорид ртути (+2), известный под названием сулема и широко используемый как сильный антисептик, восстанавливается водой с образованием белого осадка хлорида ртути (+1):

$$4HgCl_2 + 2H_2O = 2Hg_2Cl_2 + 4HCl + O_2$$

Эта малорастворимая в воде соль Hg_2Cl_2, называемая каломель, применяется при изготовлении электродов сравнения для электрохимических процессов.

Каломель можно получить также по обменной реакции, или восстановлением сулемы при пропускании оксида серы (+4) в её кипящий раствор:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Этот же продукт образуется в окислительно-восстановительной реакции между сулемой и солянокислым раствором хлорида олова (+2):

$$2HgCl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_6]$$

Все соединения ртути (+1) содержат двухядерный кластер $[Hg - Hg]^{2+}$, который в водном растворе присутствует, в виде дигидрата:

$$[H_2O - Hg - Hg - OH_2]^{2+}$$

Соли Hg(+1) могут быть окислены до Hg(+2):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Ртуть (+1) может быть восстановлена до металлической ртути:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Hg$$

Достоверные сведения о существовании оксида ртути (+1) и гидроксида ртути (+1) в настоящее время отсутствуют.

14.2. Комплексные соединения

Элементы 12-й группы образуют анионные и катионные комплексные соединения.

Для цинка (+2) наиболее характерно образование тетраэдрических комплексных ионов, а более крупный кадмий (+2) может образовывать как тетраэдрические, так и октаэдрические комплексы. Октаэдрическое расположение лигандов для ртути менее типично, несмотря на то что ртуть имеет самый большой радиус атома. Ртуть (+2) обычно имеет координационное число два или четыре. Для ртути (+1) комплексообразование не

характерно, т.к. более высокая устойчивость соединений ртути (+2) с теми же лигандами способствует диспропорционированию ртути (+1). Например, при действии концентрированного раствора аммиака на нитрат ртути (+1) образуется металлическая ртуть и комплекс ртути (+2):

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 = 2Hg + [Hg_2N]NO_3 + 3NH_4NO_3$$

Большая часть комплексных соединений элементов 12-й группы представляют собой анионные комплексы. К их числу относятся галогенидные, цианидные, роданидные, тиосульфатные, оксалатные соединения и др.

Тетраэдрические галогенидные комплексы $[MГ_4]^{2-}$ образуют все металлы 12-й группы. Их константы устойчивости растут в ряду Zn – Cd – Hg (табл.14.4). Наиболее устойчивыми являются иодидные комплексы ртути (+2), а комплексы цинка настолько малоустойчивы, что образуются лишь при высоких концентрациях галогенид-ионов в растворе. Как видно из табл. 14.4, среди галогенидных комплексов металлов подгруппы цинка наиболее устойчивы иодидные, хотя у большинства 3*d*-переходных металлов наиболее стабильны фторидные комплексы.

Для всех металлов 12-й группы известны тетраэдрические цианидные комплексы состава $[M(CN)_4]^{2-}$, среди которых наиболее прочным является комплекс ртути (табл.14.4).

В водных растворах в кислой среде цинк (+2) и кадмий (+2), существуют в виде аквакомплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ (M = Zn, Cd). При добавлении к ним избытка щелочи образуются гидроксокомплексы $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$и $[Cd(OH)_6]^{2-}$. Константа устойчивости гидроксидного комплекса цинка существенно выше, чем аналогичного комплекса кадмия, образование которого происходит только в очень концентрированной щелочи. Подобно кадмию и цинку ртуть (+2) в водном растворе также образует аквакомплекс $[Hg(H_2O)_6]^{2+}$. Однако в отличие от них он сильно гидролизован ($К_{гидр.} = 2{,}6\cdot10^{-4}$):

$$[Hg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Hg(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$$

Гидролиз сопровождается процессом поликонденсации и образованием изополикатионов, причем конечным продуктом является оксид HgO.

Катионные аммиачные комплексы цинка также более устойчивы. Например, для октаэдрических аммиачных комплексов константа устойчивости комплекса $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ равна $5{,}0\cdot10^8$, а для $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ константа равна $3{,}98\cdot10^4$. Получить аммиакаты можно добавлением раствора аммиака к растворам солей цинка или кадмия:

$$[M(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 = [M(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \qquad (M = Zn, Cd)$$

При взаимодействии растворов солей ртути (+2) с аммиаком в зависимости от условий образуются соединения различного состава. Например, при действии избытка аммиака на раствор сулемы ($HgCl_2$) в присутствии концентрированного раствора хлорида аммония образуется хлорид диамминртути (+2):

$$HgCl_2 + NH_3 \xrightarrow{NH_4Cl} [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

В безводной среде при взаимодействии сулемы и газообразного аммиака получается хлорид амидортути (II):

$$HgCl_{2(тв.)} + 2NH_{3(г)} = [HgNH_2]Cl + NH_4Cl$$

Если к нагретому раствору бромида ртути (+2) добавить раствор бромида аммония и аммиак, получится бромид иминодиртути (+2) $[Hg_2(NH)]Br_2$. Увеличение доли

двухвалентной ртути по сравнению с долей аммиака, введенного в синтез, приводит к получению гидрата хлорида димеркуроаммония:

$$2HgCl_2 + 4NH_3 + nH_2O = [Hg_2N]Cl \cdot nH_2O + 3NH_4Cl$$

Таблица 14.4

Константы устойчивости тетраэдрических комплексов металлов 12-й группы

Комплексный ион	Zn	Cd	Hg
$[MCl_4]^{2-}$	0,032	$5{,}0 \cdot 10^{1}$	$1{,}58 \cdot 10^{15}$
$[MBr_4]^{2-}$	0,23	$8{,}0 \cdot 10^{3}$	$1 \cdot 10^{21}$
$[MI_4]^{2-}$	0,32	$2{,}5 \cdot 10^{5}$	$6{,}3 \cdot 10^{29}$
$[M(OH)_4]^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{14}$	$4{,}5 \cdot 10^{8}$	–
$[M(CN)_4]^{2-}$	$3{,}7 \cdot 10^{21}$	$1{,}6 \cdot 10^{19}$	$1{,}2 \cdot 10^{37}$
$[M(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}9 \cdot 10^{9}$	$3{,}48 \cdot 10^{6}$	$1{,}9 \cdot 10^{19}$

14.3. Применение

Большая часть получаемого цинка используется для предохранения железа от ржавления (цинкование железа). Он используется при производстве гальванических элементов различных типов, а также для получения сплавов: латуни и томпакса (сплавы с медью), нейзильбера (сплав с медью и никелем). Из сплава Zn с Al, Mg и Cu производятся типографские шрифты.

Кадмий успешно применяется для нанесения защитных покрытий на железные и стальные изделия, из него изготовляют регулирующие стержни для атомных реакторов. Его используют для получения легкоплавких сплавов (припои) и механически прочных сплавов с медью для электрических проводов. Важным применением кадмия является изготовление электродов щелочных аккумуляторов.

Ртуть используют при производстве термометров, манометров, барометров, для изготовления выпрямителей переменного тока, ламп дневного света, кварцевых ламп. Ртутные катоды применяются при электролитическом получении хлора и щёлочи, она используется как экстрагент в амальгамной металлургии при переработке полиметаллических руд.

14.4. Вопросы и задачи

1. Какую степень окисления имеют элементы 12-й группы? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов 12-й группы.
2. Напишите формулы оксида и гидроксида цинка. Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Приведите примеры реакций, подтверждающих эти свойства.
3. Напишите формулы оксида и гидроксида кадмия. Какими кислотно-основными свойствами они обладают? Приведите примеры реакций, подтверждающих эти свойства.
4. Напишите формулу оксида ртути. Какими кислотно-основными свойствами он обладает? Приведите примеры реакций, подтверждающих эти свойства.
5. Какие из металлов 12 группы взаимодействуют: а) с перегретым водяным паром; б) с соляной кислотой; в) с концентрированной иодоводородной кислотой; г) с раствором щелочи? Напишите уравнения реакций. Уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Возможно ли протеканий этих процессов при стандартных условиях и стандартных состояниях участников процесса?
6. Напишите уравнения реакций термического разложения солей: а) нитрата цинка, кадмия, ртути; б) сульфатов цинка, кадмия и ртути.
7. В 1 л воды растворили 0,84 г гидрида кальция. В полученный раствор добавили 1,36 г хлорида цинка. Рассчитайте pH полученного раствора (изменением объема раствора пренебречь).
8. При какой температуре начнется термическое разложение гидроксида цинка, если парциальное давление паров воды поддерживается равным 0,004 атм.?
9. В 1 л кипящей воды максимально можно растворить 0,9 г сульфата ртути (+1). Рассчитайте произведение растворимости сульфата ртути (+1) при этой температуре.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочке превращений, укажите условия протекания реакций:
    а) $Zn \rightarrow Zn_3N_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow ZnCl_2$;
    б) $Zn \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow ZnO \rightarrow Rb_2[Zn(OH)_4] \rightarrow K_2[Zn(CN)_4]$;
    в) $Cd \rightarrow CdCl_2 \rightarrow Cd(OH)_2 \rightarrow Na_2[Cd(OH)_4] \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow CdO$;
    г) $CdBr_2 \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow CdO \rightarrow CdCl_2 \rightarrow Cd(OH)_2 \rightarrow [Cd(NH_3)_4](OH)_2$;
    д) $Hg \rightarrow H_2[HgI_4] \rightarrow HgO \rightarrow Hg \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2(NO_3)_2$;
    е) $HgS \rightarrow Hg \rightarrow HgSO_4 \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg \rightarrow H_2[HgI_4]$.

15. Химия элементов 18-й группы

15.1 Общая характеристика

Элементы 18-й группы периодической системы – благородные (или инертные) газы, к которым относятся гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn) и оганесон (Og) завершают все периоды периодической системы элементов. Оганесон – искусственно синтезированный элемент, чей период полураспада составляет 1 мс.

Внешний электронный уровень благородных газов является завершённым и имеет строение $1s^2$ для гелия и ns^2np^6 для остальных элементов. Такую электронную оболочку трудно разрушить из-за высокой энергии ионизации (табл. 15.1), что и обусловливает низкую реакционную способность элементов 18-й группы.

Наиболее стабильной для элементов 18-й группы является степень окисления 0. Для криптона, ксенона и радона известны также соединения со степенями окисления: +2, +4, +6 и +8 (табл. 15.1).

По распространённости в природе благородные газы относятся к редким элементам. Газы сосредоточены главным образом в атмосфере, где находятся в атомарном состоянии. Гелий встречается в природных газах, например, в газах кратера Везувия, в водах минеральных источников, а также в окклюдированном виде в некоторых минералах, например, в клевите U_2O_3. По распространённости в космосе гелий занимает второе место после водорода.

Таблица 15.1

Некоторые характеристики элементов 18-й группы

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Электронная конфигурация валентных электронов	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$
Атомный радиус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Потенциал ионизации I_1, эВ	24,59	21,56	15,75	14,00	12,13	10,75
Электроотрицательность	5,5	4,8	3,2	3,0	2,6	2,1
Степень окисления	0	0	0	0, +2	0, +2, +4 +6, +8	0, +2, +4, +6, (+8)

15.1.1. Физические и химические свойства простых веществ

Молекулы благородных газов одноатомны, что отличает их от молекул других газообразных простых веществ: галогенов, кислорода, азота, водорода.

Благородные газы лишены цвета и запаха. Их растворимость в воде несколько увеличивается по мере возрастания атомного номера элемента. Температуры плавления и

кипения газов в этом ряду также возрастают (табл. 15.2). Эти закономерности в изменении физических свойств связаны с увеличением деформируемости электронной оболочки элемента по мере роста размера атома и числа электронных слоёв, вследствие чего возрастает способность атома к поляризации. В результате усиливается межатомное взаимодействие в ряду He – Ne – Ar – Kr – Xe – Rn.

Особое место по своим физическим свойствам занимает самый лёгкий из газов – гелий. Он наиболее трудно сжижается, его температура плавления, даже при повышенном давлении, близка к абсолютному нулю. Это связано со строением электронной оболочки атома He $1s^2$, следствием которого является практически полное отсутствие взаимодействия между атомами.

Ниже температуры 2,19 K гелий представляет собой бесцветную, лёгкую, прозрачную жидкость, которая примерно в 10 раз легче воды (He-I).

При указанной температуре, в результате фазового перехода, не сопровождающегося тепловым эффектом (фазовый переход II-ого рода) He-I переходит в состояние He-II, устойчивое до температуры близкой к абсолютному нулю. Эта жидкость имеет чрезвычайно высокую теплопроводность, не имеет вязкости, обладает свойством “сверхтекучести”.

Исследование химических свойств благородных газов показывает, что их химическая инертность несколько уменьшается при возрастании атомной массы. Известны химические соединения тяжёлых элементов этого семейства – криптона, ксенона и радиоактивного радона, но изучение химических свойств последнего затруднено из-за его α-распада, который сопровождается большим выделением энергии, что приводит к быстрому разрушению соединений.

Таблица 15.2

Свойства простых веществ 18-й группы

Свойства	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$T_{пл.}$, ^{0}C.	–*	–249	–189	–157	–112	–71
$T_{кип.}$, ^{0}C.	–269	–246	–186	–153	–108	–62
Растворимость в воде (мл на 1 кг H_2O) $t = 20^0$C P = 1 атм	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230
Цвет свечения в электроразряде	Желтый	Оранжевый	Красный	Зелено-фиолетовый	Фиоле-товый	Белый

* Температура плавления гелия при 37 атм составляет -272^0C.

В 20-х годах XX века были обнаружены при температуре 0^0C и давлении 105 атм. первые соединения благородных газов – гидраты клатратного типа постоянного состава: $Ar \cdot 5{,}5H_2O$), $Kr \cdot 5H_2O$. Затем были получены аналогичные соединения ксенона и криптона, а

к настоящему времени кристаллогидраты различных составов изучены для большинства благородных газов, причём большей устойчивостью обладают соединения тяжёлых элементов.

Элементы Xe и Kr непосредственно взаимодействуют только со фтором. Реакции проходят в весьма жёстких условиях (высокие температуры и давление, электрический разряд, УФ излучение). От условий протекания реакции зависит состав продуктов. В настоящее время получены фториды ксенона XeF_2, XeF_4, XeF_6 и XeF_8, соединение $XeF_2 \cdot XeF_4$, и фторид криптона KrF_2:

$$Xe + F_2 \rightleftarrows XeF_2$$

$$XeF_2 + F_2 \rightleftarrows XeF_4$$

$$XeF_4 + F_2 \rightleftarrows XeF_6$$

$$Kr + F_2 \rightleftarrows KrF_2$$

15.1.2. Получение элементов 18-й группы

Получают благородные газы в основном методом фракционной дистилляции жидкого воздуха. Гелий извлекают из природных газовых смесей. Источником радона служат препараты урана, радия и других радиоактивных элементов.

15.1.3. Фториды ксенона

В обычных условиях фториды ксенона представляют собой бесцветные кристаллические вещества, низкоплавкие и летучие. Фториды ксенона довольно неустойчивы, они легко диспропорционируют, например:

$$2XeF_2 = Xe + XeF_4$$

Фторид ксенона (+2), XeF_2, растворяется в воде и постепенно разлагает её, так как является сильным окислителем:

$$2XeF_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2Xe + O_2 + 4HF$$

Тетрафторид ксенона, XeF_4, и гексафторид ксенона XeF_6 химически ещё более активны, чем XeF_2. Эти соединения легко диспропорционируют в водном растворе с образованием оксида ксенона (+4), например:

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightleftarrows 2XeO_3 + 4Xe + 3O_2 + 24HF$$

Тетрафторид ксенона проявляет сильные окислительные свойства. Он мгновенно переводит в кислой среде Mn (+2) в Mn (+7), а платину в тетрафторид платины:

$$Pt + XeF_4 = PtF_4 + Xe$$

Гексафторид ксенона, XeF_6, обладает чрезвычайно высокой химической активностью. Активность его настолько велика, что с ним нельзя работать ни в стеклянной, ни в кварцевой аппаратуре в силу того, что он реагирует с диоксидом кремния с получением взрывчатого XeO_3.

15.1.4. Кислородные соединения ксенона

К настоящему времени кислородные соединения получены в основном для ксенона, но имеются отдельные упоминания о соединениях криптона.

Оксид ксенона (+8), XeO_4 – светло-жёлтый взрывчатый газ, медленно отщепляющий кислород уже при обычных условиях. В твёрдом состоянии XeO_4 взрывается даже при -40^0C:

$$3XeO_4 = 2XeO_3 + Xe + 3O_2$$

Этот оксид можно получить только косвенным способом, так как прямого взаимодействия Xe и O_2 не происходит. Суть этого способа состоит в обработке ксенатов (+8) 100% - ой серной кислотой:

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_{4(конц.)} = 2BaSO_4 + XeO_4\uparrow + 2H_2O$$

Оксид ксенона (+8) проявляет кислотные свойства. При взаимодействии с водой он образует слабую перксеноновую кислоту H_4XeO_6. Кислота в свободном состоянии не выделена, но её соли – ксенаты (+8) (или перксенаты) получаются при диспропорционировании соединений Xe (+6), или при их окислении:

$$4XeF_6 + 18Ba(OH)_2 = 3Ba_2XeO_6 + Xe + 12BaF_2 + 18H_2O$$

$$XeO_3 + 4NaOH + O_3 = Na_4XeO_6 + O_2 + 2H_2O$$

В растворе перксенаты сильно гидролизованы.

При нагревании перксенаты разлагаются за счет внутримолекулярного окисления-восстановления:

$$Li_4XeO_6 = 2Li_2O + Xe + 2O_2$$

Кислородные соединения Xe(+8) являются сильными окислителями:

$$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2\bar{e} = XeO_3 + 3H_2O$$

Для процесса, протекающего при pH = 0, значение стандартного электродного потенциала находится в пределах от 2,3 до 3,01 В, поэтому возможно окисление Mn^{2+} в MnO_4^-. Действительно, $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,507$ В, что меньше, чем у соединений Xe(+8) в кислой среде, поэтому ΔE^0 реакции имеет положительное значение ($\Delta E^0 = 2,3 – 1,507 = 0,793$ В):

$$5H_4XeO_6 + 2MnSO_4 = 5XeO_3 + 7H_2O + 2HMnO_4 + 2H_2SO_4$$

Оксид ксенона (+4), XeO_3 – твёрдое кристаллическое вещество белого цвета, гигроскопичное, самопроизвольно взрывающееся. Получают XeO_3 гидролизом фторида ксенона XeF_6 при низких температурах:

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

Оксид XeO_3 проявляет кислотные свойства. Он реагирует со щелочами с образованием ксенатов (+6) – солей неустойчивой в водных растворах ксеноновой кислоты H_2XeO_4:

$$XeO_3 + 2NaOH = Na_2XeO_4 + H_2O$$

Среди ксенатов (+6) достаточно устойчивыми являются кислые и средние соли щелочных металлов и малорастворимый Ba_3XeO_6. Ксеноновая кислота H_2XeO_4, не выделенная в свободном состоянии, образуется при взаимодействии XeO_3 с водой:

$$XeO_3 + H_2O = H_2XeO_4$$

Она неустойчива и сразу же медленно разлагается:

$$2HXeO_4^- + H^+ = H_3XeO_6^- + Xe + O_2$$

Кислородсодержащие производные Xe(+6) проявляют довольно сильные окислительные свойства $E^0(XeO_3/Xe) = 1{,}8В$, например:

$$XeO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = Xe + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Но они могут быть и восстановителями в реакциях с очень сильными окислителями, например, с озоном:

$$XeO_3 + O_3 + 4NaOH = Na_4XeO_4 + 2O_2 + 2H_2O$$

Низшие степени окисления (+4) и (+2) ксенон проявляет в соединениях *$Xe(OH)_4$, $Xe(NO_3)_2$, $Xe(CF_3COO)_2$, $Xe(ClO_4)_2$.*

15.2. Применение

Неон и криптон в смеси с ксеноном используются в электровакуумной технике, в частности, в качестве наполнителей различных осветительных ламп и трубок.

Находят своё применение и соединения элементов 18-й группы. Фториды используются в химическом синтезе как фторирующие и окисляющие агенты. На основе фторидных комплексов созданы довольно эффективные поглотители радиоактивных изотопов Rn, Xe, Kr, входящих в состав газов, которые образуются при работе атомных электростанций в ядерных реакторах, а также на урановых рудниках.

15.3. Вопросы и задачи

1. Какие валентности и степени окисления имеют элементы 18-й группы в соединениях? Ответ поясните, используя энергетические диаграммы атомов элементов этой группы.
2. Рассчитайте плотность по аргону для следующих газов: Xe, CO, NO.
3. Используя метод молекулярных орбиталей, объясните, может ли существовать ион He_2^+, молекула He_2.
4. Приведите способ получения оксида ксенона (+8). Какими кислотно-основными свойствами он обладает? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
5. Приведите способ получения оксида ксенона (+6). Какими кислотно-основными свойствами он обладает? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
6. Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет оксид ксенона (+6)? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
7. Нарисуйте структурную формулу перксеноновой кислоты. Напишите уравнение электролитической диссоциации этой кислоты.
8. Гидролизуются ли соли пексеноновой кислоты в водных растворах?
9. Возможно ли самопроизвольное протекание процесса между раствором перксеноновой кислоты и сульфатом марганца (+2):
   1) если все участники находятся в стандартном состоянии;
   2) при pH = 1 и стандартных состояниях остальных участников процесса.

   Рассчитайте разности электродных потенциалов этих реакций.
10. Напишите уравнения реакций получения солей перксеноновой кислоты:
    1) перксената бария (укажите окислитель и восстановитель в этом процессе);
    2) перксената натрия (укажите окислитель и восстановитель в этом процессе).
11. Нарисуйте структурную формулу ксеноновой кислоты. Охарактеризуйте ее устойчивость. Образуется ли эта кислота при взаимодействии XeO_3 с водой?
12. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в системе, состоящей из XeO_3 и сульфатом марганца (+2) в присутствии серной кислоты, если все участники процесса находятся в стандартном состоянии. Методом электронно-ионного баланса составьте уравнение возможной реакции. Рассчитайте разность электродных потенциалов этой реакции.
13. Приведите примеры соединений ксенона в степени окисления +4 и +2. Укажите к какому классу соединений относится каждое из них.
14. Напишите уравнения следующих реакций:

    а) $H_4XeO_6 + MnSO_4 \rightarrow$

    б) $XeO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

    в) $XeO_3 + O_3 + NaOH \rightarrow$

    г) $XeF_2 + H_2O \rightarrow$

    д) $XeF_4 + H_2O \rightarrow$

    е) $XeF_6 + H_2O \rightarrow$

16. Экологические проблемы атмосферы

Ежедневно люди вдыхают до 2000 литров воздуха. Если воздух содержит вредные газы или мелкодисперсные токсичные частицы, то попадая в легкие, они могут вызвать серьезные заболевания. Приблизительно на 90% загрязнение воздуха обусловлено присутствием оксида углерода (CO), диоксида серы (SO_2), оксидов азота (NO и NO_2), летучих органических соединений (в основном углеводородов). Помимо этих загрязняющих веществ в атмосфере имеются и другие, образующиеся в ходе химических реакций между основными загрязняющими веществами и другими компонентами воздуха. К ним относятся серная кислота, азотная кислота, образующиеся из кислот сульфаты и нитраты, озон и другие вещества, вызывающие образование фотохимического смога, который представляет собой желтокоричневую дымку, возникающую при взаимодействии перечисленных веществ с углеводородами.

Существуют природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы.

К *природным источникам* относятся лесные пожары, извержения вулканов, атмосферные процессы, протекающие под воздействием солнечного излучения и т.п.

Антропогенными источниками загрязнения являются вещества, возникающие в процессе практической деятельности человечества. На долю транспорта приходится почти 50% всего загрязнения воздуха. Автомобили выбрасывают CO, NO и NO_2, а также органические соединения. На долю процессов сжигания ископаемого топлива энергетическими станциями и промышленными предприятиями приходится приблизительно одна треть всех загрязняющих веществ в воздухе, главным образом в форме SO_2. Остальные ~ 20% – это вклад других видов промышленной деятельности, включая сжигание твердых отходов. Эти загрязняющие вещества обычно скапливаются в городах, где в основном сконцентрированы промышленность и автомобильное движение. Именно в городах большие группы населения подвергаются опасному воздействию загрязняющих веществ, особенно в дневные часы.

Для измерения концентраций загрязняющих газов в атмосфере наиболее часто используют *число частиц загрязнителя на миллион молекул воздуха (ppm) или число частиц загрязнителя на миллиард молекул воздуха (ppb).*

16.1. Оксид углерода (CO)

Источники CO. Существуют антропогенные и природные источники угарного газа, CO. Основным антропогенным источникам CO является сжигание бензина в автомобильных двигателях. Бензин представляет собой сложную смесь углеводородов. Если эта смесь сгорает при достаточном количестве кислорода, то образуются углекислый газ и вода:

$$2C_8H_{18} + 25O_2 = 18H_2O + 16CO_2$$

Однако в замкнутом объеме двигателя внутреннего сгорания количество кислорода ограничено, и сжигание оказывается неполным. В результате образуется не только CO_2, но и CO, который также выбрасывается в атмосферу с выхлопными газами:

$$2C_8H_{18} + 17O_2 = 18H_2O + 16CO$$

После того, как были созданы каталитические нейтрализаторы, выбросы угарного газа значительно снизились. Помимо автомобилей другим антропогенным источникам CO являются процессы горения, осуществляемые при производстве электроэнергии, в промышленности и при уничтожении мусора.

Из природных источников в атмосферу выбрасывается в 10 раз больше CO, чем из всех антропогенных источников вместе взятых. В отличие от антропогенных источников

выделяемый из природных источников CO естественным образом распределяется над всей поверхностью Земли. Еще один природный источник связан с газообразным метаном, получающимся в процессе анаэробного разложения растительного материала в болотах, на рисовых плантациях и в других влажных местах, где растительный материал погружен в воду (табл. 16.1).

Метан также вырабатывают термиты. У крупного и мелкого рогатого скота метан образуется в кишечнике при переваривании пищи. Этот газ попадает в кровь и после того, как кровь достигает лёгких, метан высвобождается и выделяется при выдохе. Кислородом воздуха метан окисляется до CO:

$$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$$

Предполагают существование двух природных механизмов поддержания постоянного среднего уровня CO в атмосфере (приблизительно 0,1 ppm):

1) превращение CO в диоксид углерода при взаимодействии с гидроксильными радикалами;

2) поглощение CO из атмосферы микроорганизмами в почве.

В городах, где большое количество почвы заменено асфальтом и бетоном и выделяется большое количество CO, а природные защитные механизмы подавлены, уровень угарного газа в атмосфере повышен.

Таблица.16.1

Продукты разложения органических соединений в различных условиях

Элемент в органическом соединении	Конечные продукты разложения	
	Аэробные условия	Анаэробные условия
Углерод (C)	CO_2	CH_4
Азот (N)	NO_3^-	NH_3 и амины
Сера (S)	SO_4^{2-}	H_2S
Фосфор (P)	PO_4^{3-}	PH_3 и другие фосфорные соединения

Влияние CO на здоровье людей. Хотя CO является очень распространенным загрязнителем воздуха, при обычном уровне концентрации в атмосфере он не очень опасен. Однако если он накапливается в замкнутом пространстве, то может вызывать серьезные проблемы со здоровьем, главная из которых заключается в том, что угарный газ препятствует способности крови переносить кислород. Обычно в легких кислород связывается с гемоглобином (Hb), образуя оксигемоглобин (HbO_2). Оксигемоглобин переносится потоком крови к различным частям организма, где кислород высвобождается для питания тканей.

Оксид углерода, являясь лигандом сильного поля, связывается гемоглобином намного прочнее, чем кислород. Если в лёгкие попадает CO, он вытесняет кислород из гемоглобина и тем самым снижает количество кислорода, доставляемого к тканям:

$$HbO_2 + CO \rightleftarrows HbCO + O_2$$

При отравлении CO лечение заключается во вдыхании чистого кислорода, который осуществляет протекание этой реакции в обратном направлении. Симптомы отравления угарным газом те же, что и при кислородной недостаточности: головная боль, головокружение, дремота, заторможенные рефлексы, затрудненное дыхание, постепенная потеря сознания и смерть. Продолжительное пребывание при уровне CO всего лишь в 10 ppm может быть опасным. Этот газ не имеет цвета, вкуса и запаха. Люди становятся жертвами его действия прежде, чем начинают осознавать его присутствие. На загруженных городских улицах концентрация CO может достигать 50 ppm и может быть ещё выше в подземных гаражах и в дорожных пробках.

16.2. Оксиды азота

Среди оксидов азота диоксид, NO_2, является главным загрязнителем атмосферы. Он образуется из оксида азота, NO.

Источники NO и NO_2. Практически все антропогенные оксиды азота попадают в атмосферу в результате сгорания органического топлива в двигателях автомобилей, самолетов, а также при работе тепловых электростанций. При обычных температурах азот и кислород – два основных компонентов воздуха – не взаимодействуют друг с другом. Однако при очень высоких температурах, которые существуют в двигателях внутреннего сгорания и в промышленных печах, обычно неактивный атмосферный азот взаимодействует с кислородом:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2NO$$

В атмосфере NO быстро реагирует с атмосферным кислородом с образованием NO_2:

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Уменьшить выделение оксидов азота из стационарных источников, в которых происходит сгорание топлива, трудно. Понижение температуры горения в топках снижает образование оксидов азота, но одновременно уменьшает и эффективность. В основном усиления учёных сконцентрированы на уменьшении выбросов в автомобилях за счёт использования каталитических преобразователей.

Как и в случае с CO, при протекании естественных процессов в атмосферу выделяется гораздо больше оксидов азота, чем в результате деятельности людей. Во время грозы, содержащиеся в атмосфере азот и кислород, взаимодействуют с образованием NO, который затем превращается в NO_2.

Другим природным источником оксидов азота является бактериальное разложение азотсодержащих органических веществ в почве. Однако, из-за того, что природные источники оксидов азота очень рассеяны по планете, они не оказывают вредного влияния на окружающую среду.

Независимо от происхождения NO_2 в конце концов удаляется из атмосферы с туманом и дождем в виде азотной кислоты и нитратов. В результате протекания последовательности сложных реакций, включающих гидроксильные радикалы, NO_2 соединяется с паром воды с образованием азотной кислоты. В упрощенной общей форме реакция может быть записана в виде:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Большое количество азотной кислоты в атмосфере образуется в виде водного аэрозоля. При определенных условиях частицы аэрозоля слипаются в более крупные капли, из которых образуются облака, и в результате возникает кислотный дождь.

Оксиды азота представляют серьезную проблему для здоровья из-за того, что они участвуют в образовании вторичных загрязнителей.

16.3. Летучие органические соединения

Огромное количество разнообразных летучих органических соединений, включая углеводороды, попадают в атмосферу как из природных, так и из антропогенных источников. Многие из этих веществ сами по себе не являются загрязнителями, но вызывают проблемы, когда в атмосфере реагируют с другими веществами с образованием вторичных загрязнителей воздуха, связанных с фотохимическим смогом.

В городской местности бензин может попадать в атмосферу несколькими путями: при перекачке бензина на заправочных станциях, а также при заполнении емкостей для хранения бензина и других нефтепродуктов и, главное, при неполном сгорании бензина в двигателях автомобилей.

В природе ароматы растений обусловлены испарением из летучих органических соединений, называемых терпенами. На долю природных источников приходится приблизительно 85% от всего выделения летучих углеводородов. Остальные 15% поступают из антропогенных источников.

Способ снижения выбросов состоит в использовании каталитического дожигателя выхлопных газов тройного действия (применяется с 1981 года). Он одновременно снижает количество углеводородов, оксидов азота и угарного газа в выхлопных газах. Горячие выхлопные газы из двигателя проходят через дожигатель, прежде чем попасть в глушитель. Дожигатель имеет сотовую структуру и изготавливается из керамики, покрытой благородными металлами – платиной (Pt), палладием (Pd) и родием (Rh), которые действуют как катализаторы.

В каталитическом дожигателе имеются два последовательно расположенные отделения. Когда в дожигатель входят газы, родий катализирует восстановление NO до газообразного азота водородом:

$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$$

Этот водород образуется на поверхности родиевого катализатора в результате реакции между водой и молекулами несгоревших углеводородов:

$$\text{Углеводород} + H_2O \rightarrow H_2 + CO$$

Далее в поток газов вводится воздух, кислородом которого CO окисляется до углекислого газа, а углеводороды – до воды и диоксида углерода:

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

$$\text{Углеводород} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Процессы идут в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов.

В целом реакцию восстановления NO и окисления CO можно записать в следующем виде:

$$2NO + 2CO = N_2 + 2CO_2$$

Платина и родий являются очень дорогими металлами, но из-за того, что они не расходуются, небольших их количеств достаточно для использования в течение длительного времени.

16.4. Диоксид серы

Источник SO_2. На долю антропогенных источников сернистого газа приходится половина всего выброса SO_2, из которого приблизительно 90% образуется в процессе сжигания ископаемого топлива на электростанциях. Уголь, нефть и любое другое ископаемое топливо содержит некоторое количество серы, потому что в растительном материале, из которого они образовались, присутствовали серосодержащие соединения.

Содержание серы в нефти может составлять несколько сотых процента (например, нефть месторождений Баку), Нефть из месторождений Поволжья и Урала содержит в среднем 6% серы. Есть месторождения, например, Пойнт (США), где извлекается нефть с содержанием серы до 14%.

Уголь часто содержит дополнительное количество серы в виде пирита (FeS_2). В процессе горения серосодержащего угля сера окисляется до SO_2:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$$

$$S + O_2 = SO_2$$

Главным природным источником SO_2 является окисление кислородом воздуха сероводорода, образующегося в качестве конечного продукта анаэробного разложения микроорганизмами серосодержащих органических соединений (табл. 16.1):

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$$

Извержения вулканов являются еще одним источником выделения SO_2 в колоссальных количествах. Например, было подсчитано, что при извержении вулкана Пинатубо на Филиппинах в июне 1991 года в атмосферу выделилось 25 миллионов тонн SO_2, где он превратился в аэрозоль серной кислоты.

Этот процесс имеет радикальный механизм. В нем участвуют гидроксильные радикалы. Последовательность реакций можно записать следующим образом:

$$SO_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HSO_3^{\cdot}$$

$$HSO_3^{\cdot} + O_2 \rightarrow SO_3 + HOO^{\cdot}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_{4(г)}$$

Далее серная кислота образует с парами воды аэрозоль, частицы которого затем слипаются в капли, из которых формируются облака. Серная кислота концентрируется в нижней части облаков, где зафиксировано значение pH, близкое к 3 (приблизительно то же значение, что и в апельсиновом соке). Таким образом, растущие на больших высотах растения, которые часто окутаны облаками, могут находиться в условиях необычно высокой кислотности. Дождь же образуется из влаги всех уровней облака, и поэтому кислотность в нем меньше, чем в нижних частях облаков.

Влияние SO_2 на здоровье людей и окружающую среду. Диоксид серы SO_2 – бесцветный ядовитый газ с резким запахом. Он вызывает раздражение глаз и дыхательных путей, обостряет респираторные заболевания. Дети и пожилые люди особенно чувствительны к его действию.

Снижение его содержания в атмосфере можно достигнуть двумя путями: 1) можно удалять серу из угля и нефтепродуктов перед их сжиганием; 2) можно удалять SO_2 из потока газов в дымовых трубах после сжигания топлива прежде, чем поток попадёт в атмосферу. Обычно выбирают второй, более дешевый подход. Наиболее часто используют метод

обессеривания дымовых газов, в которых соединения, содержащие серу, вымываются при пропускании дымовых (топочных) газов через водную суспензию тонко измельченного известняка, $CaCO_3$, или доломита, $CaMg(CO_3)_2$, или же их обоих. При повышенной температуре карбонат кальция реагирует с SO_2 и кислородом с образованием сульфата кальция ($CaSO_4$):

$$2CaCO_3 + O_2 + 2SO_2 = 2CaSO_4 + 2CO_2$$

16.5. Образование и разрушение озонового слоя

Озоновый слой в верхней части стратосферы Земли начал образовываться после того, как приблизительно 2,3 миллиарда лет назад сине-зелёные водоросли стали производить кислород в процессе фотосинтеза. Приблизительно через 400 миллионов лет после того, как развились зеленые растения, озоновый слой полностью сформировался. В настоящее время озоновый слой рассматривают как естественный солнечный фильтр Земли, так как он поглощает опасное ультрафиолетовое излучение до того, как оно достигает ее поверхности. Значительное уменьшение количества озона в озоновом слое способно угрожать всей жизни на Земле.

Концентрацию озона измеряют в единицах Добсона. Одна единица Добсона – 10 микрометров чистого озона при температуре 0°C и давлении 1 атм. Нормальной концентрацией озона считается 300 единиц. Следовательно, толщина озонового слоя, если мысленно выделить его в особый слой, составляет всего 3000 микрометров (3 миллиметра).

Озоновый слой находится на высоте от 10 до 50 км над поверхностью Земли (рис.16.1), и в разных широтах планеты располагается на разных уровнях. В тропических широтах озоновый слой находится на расстоянии от 25 до 30 км, в умеренных — от 20 до 25 км, в полярном круге расстояние еще меньше — от 15 до 25 км.

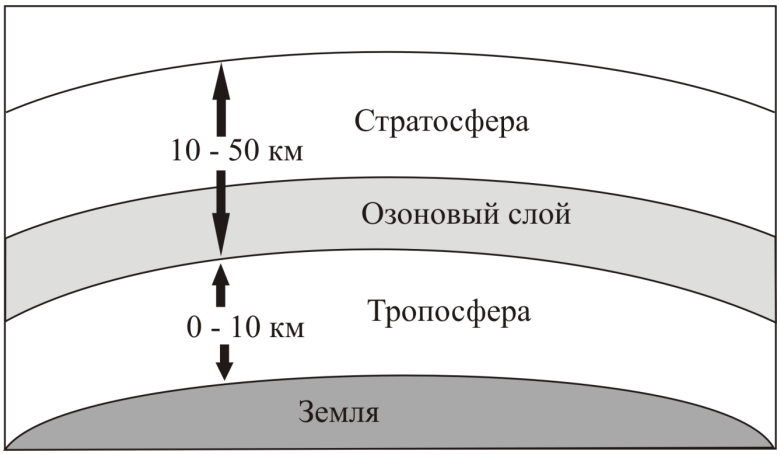


Рис. 16.1. Схема слоев атмосферы

Образование озона в стратосфере. Озоновый слой образуется в стратосфере в результате поглощения УФ-излучения Солнца с длинами волн менее 240 нм молекулами газообразного кислорода (O_2), в результате чего происходит диссоциация на отдельные атомы кислорода (O), что сопровождается ростом энтальпии на 498 кДж/моль. Такое количество энергии необходимо сообщить системе (при температуре и давлении в стратосфере), чтобы протекала реакция. Для того, чтобы определить длину волны солнечного излучения, обладающего достаточной энергией для диссоциации кислорода, используем уравнение Планка. Энергия (E) света связана с его частотой (ν) и длиной волны (λ) соотношением:

$$E = h\nu$$

Поскольку $c = \lambda v$ или $v = c/\lambda$, получаем:

$$E = hc/\lambda$$

Преобразуем последнее соотношение и получим

$$\lambda = hc/E,$$

Постоянная Планка (h) равна $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, а скорость света (c) равна $2{,}99 \cdot 10^{8}$ м/с. Подставим численные значения и умножим на постоянную Авогадро, а затем преобразуем λ в нанометры и получим:

$$\lambda = \frac{hcN}{E} = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34}\text{Дж·с})\left(2{,}99 \cdot 10^{8}\frac{\text{м}}{\text{с}}\right)\left(10^{9}\frac{\text{нм}}{\text{м}}\right)(6{,}02 \cdot 10^{23}\text{моль}^{-1})}{498000\ \text{Дж/моль}} = 240\ \text{нм}$$

Этот расчет показывает, что солнечный свет с длиной волны 240 нм и менее обладает достаточной энергией для диссоциации молекул кислорода O_2 на атомы. Эта часть солнечного спектра называется дальний ультрафиолетовой областью.

Образовавшийся атомарный кислород обладает очень высокой химической активностью и сразу же взаимодействуют с молекулами O_2 с образованием молекул O_3 в ходе быстрой реакции:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M + Q$$

В данном уравнении реакции символ M обозначает любую инертную частицу, в том числе и молекулу, присутствующую в атмосфере. Обычно ею является молекула наиболее распространенного в атмосфере азота, N_2. Молекула M необходима для того, чтобы отвести теплоту (Q), выделяющуюся при взаимодействии O и O_2.

Распределение озона в атмосфере меняется в зависимости от времени суток, времени года, от широты и от высоты. В соответствии с суточными колебаниями послеобеденное содержание озона больше утреннего. Весной содержание озона достигает своего максимального значения, а осенью падает до минимума. В полярных широтах озона в два раза больше, чем у экватора. Повышенное содержание озона наблюдается на берегах морей и над лесами.

Общая закономерность распределения озона в глобальном масштабе была сформулирована в форме *принципа Дютша-Добсона*: средний слой стратосферы над экваториальным поясом находится в состоянии фотохимического равновесия, при котором скорость образования и скорость стока озона с нисходящими потоками воздуха уравниваются, и выполняется следующее условие:

$$\frac{d[O_3]}{d\tau} = 0$$

Перенос озона в нижние слои стратосферы высоких широт приводит к его накоплению здесь до максимальных концентраций.

Озон имеет многочисленные полосы поглощения от длинноволновой инфракрасной до коротковолновой ультрафиолетовой области. По биологическому действию солнечное излучение, достигающее поверхности Земли, обычно делится на более активное, с $\lambda = 280 – 315$ нм, называемое УФ-А, и менее активное, с $\lambda = 315 – 400$ нм, называемое УФ-В. В небольших дозах УФ облучение сказывается благоприятно на человеке, животных и растительности, в частности способствует выработке в организме человека, животных и птиц витамина D_3, регулирующего процесс кальциевого обмена. Однако, при повышенных

дозах УФ излучения происходит распад важнейших частей клеток, при котором образуются вещества, блокирующие воспроизводство ДНК и синтез РНК, что может приводить к сильным ожогам и возникновению раковых заболеваний. Поглощение озоном коротковолнового ультрафиолетового излучения, корреляция его с поглощением белка и нуклеиновых кислот предопределяют защитные функции озонового слоя для всего живого на Земле.

Озон играет также важную роль в формировании явления, которое называют «парниковым эффектом». Атмосфера поглощает значительную часть солнечного излучения, и в результате на поверхность Земли попадает около половины солнечных лучей, в основном из видимой и инфракрасной области спектра. Наряду с этим атмосфера поглощает большую часть теплового излучения Земли. Земная поверхность нагревается за счет внутренних тепловых источников, и это тепло почти полностью задерживается атмосферой. В целом земная поверхность получает количество тепла, превышающее энергию общего солнечного излучения. Если бы не было атмосферы, температура Земли была бы очень низкой. Атмосфера поглощает тепло в области $\lambda \approx 10^4$ нм, в которой происходит особенно сильное излучение Земли, что и называют «парниковым эффектом».

Следует особо подчеркнуть, что поглощение тепла Земли происходит не молекулами азота и кислорода, которые являются главными составными частями атмосферы, а водяным паром, углекислым газом и, главным образом, озоном, содержание которых в атмосфере ничтожно.

Разрушение озонового слоя. В результате разрушения озона в атмосфере происходит образование так называемых *озоновых дыр*, которые отрицательно влияют на процессы, происходящие в атмосфере, на поверхности Земли и на жизнь животных и растений в целом.

Весной 1984 г. над антарктической станцией Халли-Бей английские ученые во главе с Д. Фарманом впервые обнаружили озоновую дыру. В октябре 1987 г. в Южном полушарии над Антарктидой группой британских учёных была обнаружена озоновая дыра диаметром свыше 10 млн км^2. Каждый август она появлялась, к декабрю или январю прекращая своё существование. Над Северным полушарием в Арктике образовывалась другая дыра меньших размеров.

Самая большая когда-либо зафиксированная озоновая дыра (около 30 миллионов квадратных километров) была обнаружена 10 сентября 2000 года. Вторая по площади антарктическая озоновая дыра была зафиксирована 11 сентября 2003 года (28,2 миллионов квадратных километра, площадь больше всей Северной Америки). На рис. 16.2 показаны размеры озоновых дыр над Антарктидой в разные годы.

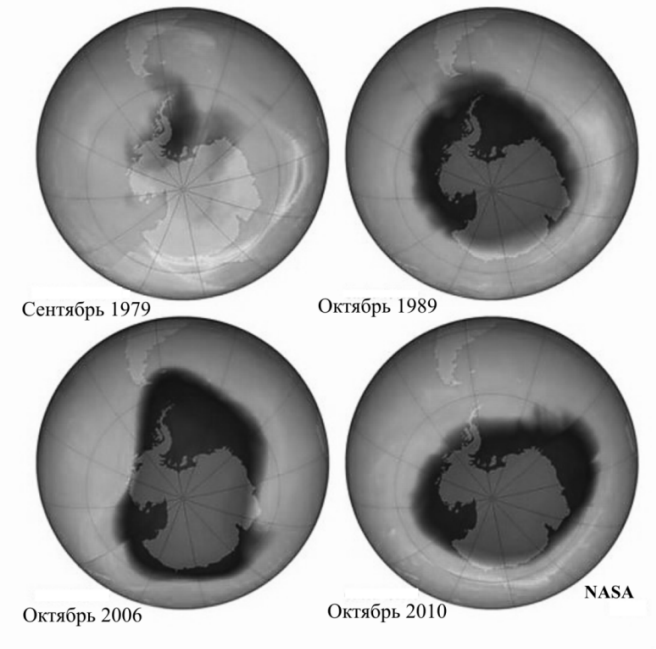


Рис. 16.2. Озоновые дыры над Антарктидой в разные годы

Озоновая дыра образуется в условиях суровой зимней погоды в нижней части стратосферы. В течение длинного и темного зимнего времени (в Южном полушарии зима длится с июня по сентябрь) в Антарктиде в суровом холоде (-80^0C) из-за вращения Земли поток воздуха перемещается по направлению к Южному полюсу. Создается гигантский вихрь, двигающийся со скоростью, превышающей 300 км/ч, и площадь, покрываемая этим вихревым потоком, действует как химический реактор. Воздух извне не может проникать в воронку и вихревое движение на Южном полюсе продолжается в течение всей зимы до весны (октябрь).

Образующиеся внутри воронки кристаллы формируют полярные стратосферные облака. В отличие от тропосферных облаков полярные стратосферные облака содержат очень малое количество частиц в единице объёма и являются очень разреженными оптически. Существуют два основных вида полярных стратосферных облаков. Когда температура падает ниже 195К (-78^0C), азотная кислота и водяной пар осаждаются на маленьких аэрозольных частицах, состоящих из воды и серной кислоты. Вначале полагали, что молекулы азотной кислоты и воды осаждаются на частицах твердой фазы в соотношении 1:3. Было найдено, что эти кристаллы льда имеют состав $HNO_3 \cdot 3H_2O$, и поэтому их называли кристаллами тригидрата азотной кислоты. Сравнительно недавно было найдено, что эти частицы со средним диаметром 1 мкм содержат также ряд других веществ, таких как безводная азотная и серная кислоты. Облака такого типа, содержащие нитраты, называются полярными стратосферными облаками первого типа. Когда температура падает ниже точки вымораживания воды 187К (-86^0C), образуются облака, которые состоят из кристаллов чистого льда с диаметром 20 мкм и называются полярными стратосферными облаками второго типа. Среди полярных стратосферных облаков приблизительно 90% – первого типа и 10% – второго типа.

После того как в вихревом потоке образуются частицы, из которых формируются полярные стратосферные облака, на их поверхности начинают протекать химические реакции. Вихревой поток действует как реакционная зона для гетерогенных реакций, протекающих только после адсорбции реакционного газа на поверхности частиц, и приводящих к разрушению молекул озона.

Существуют следующие каталитические циклы гибели озона:

1) *азотныйцикл:*

$$N_2O + O \rightarrow 2NO$$

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

б) *хлорный цикл:*

$$CFCl_3 \xrightarrow{h\nu} CFCl_2 + Cl^{\bullet}$$

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$

$$ClO^{\bullet} + O \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

в) *водородный цикл:*

$$H_2O + O \rightarrow 2OH^{\cdot}$$

$$OH^{\cdot} + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2$$

$$HO_2^{\cdot} + O_3 \rightarrow OH^{\cdot} + 2O_2$$

Доказано, что разложение озона определяется преимущественно азотным циклом.

Напомним, что источниками оксидов азота являются выхлопные газы автомобилей и самолетов, кроме того, при ядерных испытаниях температура атмосферы существенно возрастает что приводит к образованию оксидов азота. По некоторым прогнозам, возможно возрастание числа самолетов до такой степени, что их двигатели будут выбрасывать до 1 млн. т. оксидов азота в год. Необходимо упомянуть также интенсивное использование азотных удобрений.

Значительный вред озоновому слою наносит также хлорный цикл. Главными антропогенными, разрушающими озон веществами являются фторхлоруглероды.

Эти соединения нашли свое практическое применение в качестве хладоагентов, пропеллентов в аэрозольных упаковках, вспенивателей и растворителей. Широко были распространены CFC-111 ($CFCl_3$), CFC-12 (CF_2Cl_2), CFC-22 (CHF_2Cl) и CFC-113 (CCl_2FCClF_2). Максимальный рост производства CFC наблюдался в 1960–1970-х гг. В этот же период происходило быстрое увеличение их концентрации в атмосфере в среднем на 12-15 % в год. Были приняты срочные меры по замене $CFCl_3$, CF_2Cl_2 и других хлорфторуглеродов на компоненты, обладающие близкими потребительскими свойствами, но не представляющие опасности для озонового слоя атмосферы. В качестве таких заменителей были предложены фторуглеводороды.

Во время полярной зимы хлорсодержащие частицы адсорбируется поверхностью кристаллов льда полярных стратосферных облаков обоих типов. Когда в эту область возвращается солнечный свет, относительно неактивные формы соединений хлора в стратосфере, такие как $ClONO_2$ и HCl, превращаются в фотохимически активные формы, такие как Cl_2. Эти реакции называются реакциями активирования хлора. Образующийся Cl_2 способен далее взаимодействовать с озоном:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

$$2Cl^{\cdot} + 2O_3 \rightarrow 2ClO^{\cdot} + 2O_2$$

$$ClO^{\cdot} + ClO^{\cdot} \rightarrow ClOOCl$$

$$ClOOCl \xrightarrow{h\nu} ClOO^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

$$ClOO^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2$$

Суммарная реакция:

$$2O_3 \xrightarrow{h\nu} 3O_2$$

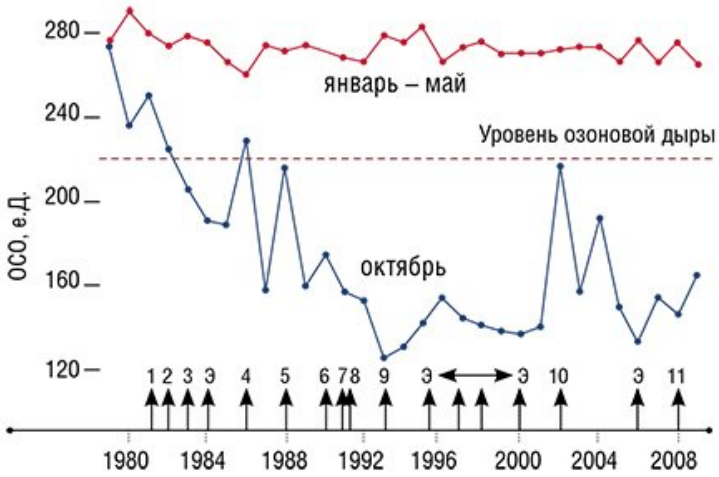
В рассмотренном выше хлорном цикле радикал $ClO^{\cdot}$ взаимодействовал с O_3 с образованием молекулы O_2. В нижней части атмосферы с самым низким уровнем полярного

озона содержится слишком мало озона для поддержания этой реакции. Концентрация $ClO^{\cdot}$ увеличивается до тех пор, пока не образуются димеры ClOOCl. Затем димеры ClOOCl претерпевают фотодиссоциацию, завершая цикл.

В ноябре Антарктика всегда нагревается настолько, что полярный вихревой поток прекращается и твёрдые частицы полярных стратосферных облаков расплавляются. Из примыкающих к Антарктике районов в область, где имел место вихревой поток, диффундирует озон и восстанавливает озоновый слой. *Возникновение озоновой дыры – это ежегодное явление в данном районе, управляемое температурой полярной стратосферы и присутствием хлора.*

Помимо газофазных реакций вклад в разрушение стратосферного озона вносят и гетерогенные процессы, происходящие на поверхности частиц аэрозоля. Так, во время извержения вулкана Эль-Чичон (Мексика) в апреле 1982 г., на высоту 25-35 км было выброшено около 3,3 Мт диоксида серы. Образовавшееся аэрозольное облако, просуществовавшее почти два года, существенно сократило концентрацию стратосферного озона. Его концентрация сильно сокращалось по мере увеличения количества сернокислого аэрозоля.

Наиболее сильное и длительное снижение концентрации озона возникло в период 1991 – 1993 гг. после трех мощнейших извержений вулканов Пинатубо (Филиппины), Серро-Хадсон и Ласкар (Чили) с индексом вулканического взрыва около 6, 5 и 4, соответственно Эти извержения произошли в течение двух лет. Как следствие, практически на всех антарктических станциях полярной весной 1993 г. наблюдалась максимально глубокая и продолжительная озоновая дыра.



$ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$

или

$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HNO_3$,

$HOCl + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$

Рис. 16.3. Влияние вулканической активности на разрушение озонового слоя.

На рис. 16.3. по оси ординат показано изменение количества *общего стратосферного озона* (ОСО) над антарктической станцией Халли: стабильность в течение теплого полугодия (с января по май) и истощение до состояния озоновой дыры ниже уровня 220 единиц Добсона (е.Д.) при нормальной концентрации озона 300 единиц Добсона в период антарктической весны. Стрелками указаны годы извержений вулканов: Паган (1), Галангунг (2), Коло (3), *Ласкар (4,9)*, Банда Апи (5), Келут (6), *Пинатубо (7), Серро-Хадсон (8)*, Ревентадор (10), Чайтен (11) и повышенной активности вулкана Эребус (Э). Справа на рисунке приведены реакции восстановления хлора из хлорнитрата в условиях полярной ночи, ответственные за образование озоновых дыр над Антарктидой.

Однако не только вышеуказанные реакции приводят к истощению озонового слоя и образованию "озоновых дыр". Еще одним фактором, влияющим на разрушение озона, являются пожары, которые приводят к образованию в атмосфере продуктов сгорания, а именно: оксидов углерода, а также *твердых частиц сажи*. Сажа, попадая в верхние слои

атмосферы, даже при отрицательных температурах от –40 до $–50^0$С легко взаимодействует с озоном, образуя углекислый газ CO_2 и молекулярный кислород O_2:

$$C + 2O_3 \rightarrow 2O_2 + 3O_2$$

Таким образом, можно говорить о существовании *углеродного цикла* разрушения озона. Правда здесь необходимо учитывать тот факт, что не весь углеродистый материал, образовавшийся в результате пожара, достигает озонового слоя, поскольку на этот процесс имеет влияние средняя температура региона и сила ветра. Так, в средней полосе России температуры ниже, а ветры слабее, чем, например, в Австралии, поэтому сажа и другие продукты горения в атмосферу попадают в значительно в меньших количествах. Пожары в Московском регионе, произошедшие в 2010 году, нанесли гораздо меньший ущерб озоновому слою, чем, например, пожар на восточной части индонезийского острова Калимантан (Борнео). Он продолжался 10 месяцев с сентября 1982 года по июль 1983 года. За это время пострадала площадь около 36000 км^2, и атмосфера была очень сильно задымлена. Площадь озоновой дыры резко возросла в 3,4 раза (таблица 16,2).

Таблица16.2

Годовая динамика увеличения озоновой дыры

Год	1980	1981	1982	1983	1984
Площадь озоновой дыры, млн. км^2	3,27	3,15	10,8	12,24	14,65

Для сдерживания развития экологической катастрофы и восстановления озонового слоя мировое сообщество выработало ряд защитных мер. В 1977 г. Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП) был принят Мировой план действий по озоновому слою, предусмотревший необходимость изучения воздействия озонового слоя и его разрывов на ультрафиолетовую радиацию и на заболеваемость людей. В 1985 г. в Вене состоялась конференция, принявшая Конвенцию об охране озонового слоя. Был установлен список вредных веществ и принято решение о взаимном информировании государств о производстве и использовании этих веществ, о принимаемых мерах. В том же 1985 г. был разработан, а впоследствии в 1987 г. полностью подготовлен Монреальский протокол об ограничении и последующем полном прекращении производства и использования разрушающих озон хлорфторуглеродов. Документ вступил в силу в 1989 г. и был подписан 197 странами. В том числе и Россией. Предполагается, что если все страны, которые подписали Протокол, будут его соблюдать, то озоновый слой может восстановиться к 2050 г. В соответсвии с Монреальским Протоколом к 2010 г. производители полностью отказались от наиболее опасных фреонов. Отказ от менее опасных веществ предположительно произойдет до 2030 г. Анализ содержания атмосферы показывает, что концентрация озоноразрушающих веществ в воздухе действительно начала снижаться.

В настоящее время приобретает актуальность выполнение требований Киотского протокола, предусматривающего выделение странам квот на возможность загрязнения глобальной атмосферы. В случае неиспользования своей квоты государство, вероятно, сможет ее уступить каким-либо образом, например продать другому государству-загрязнителю.

Россия соблюдает все условия Монреальского протокола. Кроме того, отдельную статью об охране озонового слоя содержит статья 54 Закона «Об охране окружающей среды». Также действует Постановление Правительства РФ от 24.03.2014 № 228 «О мерах госрегулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой».

16.6. Вопросы и задачи

1. Укажите природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы.
2. Напишите уравнения реакций образования угарного газа в атмосфере и укажите источники его появления.
3. Как угарный газ влияет на здоровье человека?
4. Какие источники образования оксидов азота известны? Опишите механизм их образования и укажите, какое вредное влияние на человека они оказывают.
5. Назовите источники появления в атмосфере сернистого газа. Каково его вляние на здоровье человека и окружающую среду?
6. На какой высоте над землей и как образуется озоновый слой?
7. В каких единицах измеряют концентрацию озона в атмосфере? Какую концентрацию озона принято считать нормальной?
8. Сколько молекул озона приходится над 100 км^2 поверхности Земли: а) в умеренной климатической зоне; б) в полярном круге; в) в тропической зоне?
9. Что такое свободные радикалы? Чем они отличаются от молекул? Какие свободные радикалы образуются в атмосфере? Приведите примеры и укажите условия их образования.
10. Рассчитайте энтальпию процесса: $O_3 \rightarrow O_2 + O$.
    Рассчитайте длину волны света с энергией, достаточной для протекания этого процесса.
11. Рассчитайте энтальпию процесса: $NO_2 \rightarrow NO + O$.
    Рассчитайте длину волны света с энергией, достаточной для протекания этого процесса.
12. Какие процессы приводят к разрушению молекул O_3 в озоновом слое при участии соединений углерода с фтором и хлором? Напишите уравнения реакций.
13. Какие процессы приводят к разрушению молекул озона в озоновом слое при участии оксидов азота? Напишите уравнения реакций.
14. Для цепной реакции, протекающей в две стадии
    $Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2$
    $ClO\cdot + O \rightarrow Cl\cdot + O_2$
    укажите, какая частица является катализатором? Напишите уравнение суммарной реакции.
15. Для цепной реакции, протекающей в две стадии
    $\cdot NO_2 + O_3 \rightarrow \cdot NO_3 + O_2$
    $\cdot NO_3 + hv \rightarrow \cdot NO_2 + O$
    укажите, какая частица является катализатором? Напишите уравнение суммарной реакции.
16. Для цепной реакции, протекающей в три стадии
    $\cdot HO + O_3 \rightarrow \cdot HO_2 + O_2$
    $\cdot HO_2 + O_3 \rightarrow \cdot HO + 2O_2$
    укажите, какая частица является катализатором? Напишите уравнение суммарной реакции.
17. Какой из оксидов азота более активен: N_2O или NO_2? Каким образом и из каких источников попадает NO в атмосферу?
18. Какие типы стратосферных облаков известны? Чем они отличаются? В каких условиях образуются каждый тип атмосферных облаков? Какова роль стратосферных полярных облаков в разрушении молекул озона?
19. Как пожары влияют на образование «озоновых дыр»?
20. Какое международное соглашение регламентирует использование веществ, способствующих разложению озона и приводящих к интенсификации процесса образования "озоновых дыр"?

17. Список литературы

Жмурко Г.П. Общая химия / ЖмуркоГ.П., Казакова Е.Ф., Кузнецов В.Н., Яценко А.В.; под ред. С.Ф. Дунаева. – М.: Издательский центр «Академия», 2011.

Дунаев С. Ф. Химия для политологов. Краткий курс лекций / С.Ф.Дунаев - Химический факультет МГУ, 2022

Гузей Л.С. Общая химия / Л.С. Гузей, В.Н. Кузнецов, А.С. Гузей. – М.: Изд-во МГУ, 1999.

Зайцев О.С. Химия: учебник / О.С. Зайцев. – М.: Издательский центр «Академия», 2008.

Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М. Издательский дом «Академия», 2004 – 2007.

Шевельков А.В., Дроздов А.А., Тамм М.Е. / Неорганическая химия – М.: Лаборатория знаний, 2023.

Практикум по общей химии / под ред. С.Ф. Дунаева. – М.: Издательство ООО "МАКС Пресс", 2022.

Хаускрофт К. Современный курс общей химии: в 2 т. / К. Хаускрофт, Э Констебл; пер. с англ. – М.: Мир, 2002.

Шрайвер Д. Неорганическая химия: в 2 т. / Д. Шрайвер, П. Эткинс; пер. с англ. – М.: Мир, 2004.

Исидоров В.А. Экологическая химия: учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001.

Кормилицын М.С. Основы экологии. – М.: МЛУ, 2000.

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере: учебник/ К.И. Трифонов, В.А. Девисилов. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2010.

Ozone Hole History. URL: http:www.theozonehole.com_ozoneholehistory.htm