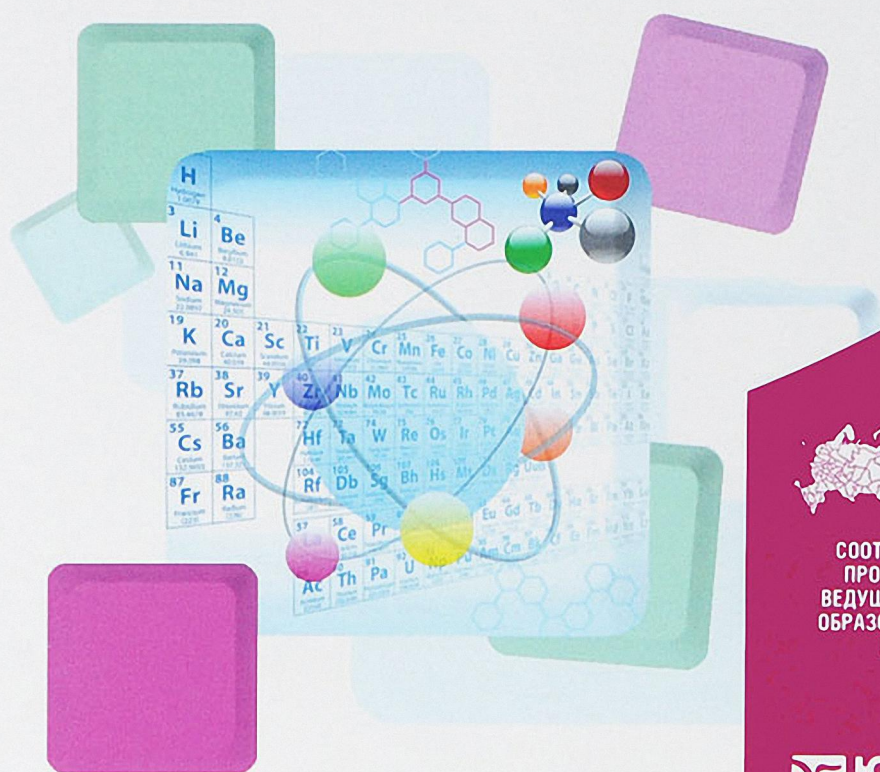


СПЕЦИАЛИСТ

Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует

юрайт
издательство
biblio-online.ru

Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по медицинским направлениям

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

О-36

Автор:

Оганесян Эдуард Тоникович — профессор, доктор фармацевтических наук, заведующий кафедрой органической химии ПМФИ — филиала ВолгГМУ Минздрава России;

Попков Владимир Андреевич — профессор, доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого МГМУ имени И. М. Сеченова;

Щербакова Лариса Ивановна — доцент, кандидат фармацевтических наук, заведующая кафедрой неорганической, физической и коллоидной химии ПМФИ—филиала ВолгГМУ Минздрава России;

Брель Анатолий Кузьмич — профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии ВолгГМУ Минздрава России.

Рецензенты:

Прокопов А. А. — доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и биорганической химии Московского государственного медико-стоматологического университета имени А. И. Евдокимова;

Погребняк А. В. — профессор кафедры неорганической, физической и коллоидной химии Пятигорского медико-фармацевтического института — филиала Волгоградского государственного медицинского университета Минздрава России.

Оганесян, Э. Т.

О-36 Химия элементов : учебник для вузов / Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель. — М. : Издательство Юрайт, 2021. — 251 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-9916-9724-8

В учебнике изложен материал, посвященный описательной химии элементов. Материал глав по неорганической химии изложен в соответствии с длиннопериодным вариантом периодической системы. В издании также освещена биологическая роль элементов и лекарственных препаратов на их основе.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высшего образования, обучающихся по специальности «Фармация» с квалификацией выпускника «специалист».

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73



Delphi Law Company

© Оганесян Э. Т., Попков В. А., Щербакова Л. И., Брель А. К., 2017

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

ISBN 978-5-9916-9724-8

Оглавление

Предисловие	6
Введение	7
Глава 1. Водород. Вода. Пероксид водорода	9
1.1. Строение атома водорода. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	9
1.2. Способы получения и применение водорода	10
1.3. Свойства водорода	11
1.4. Вода	14
1.5. Методы очистки воды	15
1.6. Пероксид водорода	16
Резюме	18
Вопросы и задания	18
Глава 2. Общий обзор металлов	19
2.1. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и общие свойства металлов	19
2.2. Коррозия металлов	23
Резюме	24
Вопросы и задания	24
Глава 3. Элементы 1-й группы. Щелочные металлы	26
3.1. Общая характеристика	26
3.2. Получение щелочных металлов	27
3.3. Свойства щелочных металлов	28
3.4. Соединения щелочных металлов	31
Резюме	35
Вопросы и задания	35
Глава 4. Элементы 2-й группы	36
4.1. Общая характеристика	36
4.2. Бериллий	37
4.3. Магний	40
4.4. Щелочно-земельные металлы	42
4.5. Кальций	44
Резюме	47
Вопросы и задания	47
Глава 5. Элементы 3–5-й групп	48
5.1. Общая характеристика <i>d</i> -элементов	48
5.2. Элементы 3-й группы	50
5.3. Элементы 4-й группы	52

5.4. Элементы 5-й группы	55
5.5. О лантаноидах и актиноидах	57
Резюме	58
<i>Вопросы и задания</i>	58
Глава 6. Элементы 6-й группы	59
6.1. Общая характеристика	59
6.2. Хром.....	61
Резюме	67
<i>Вопросы и задания</i>	67
Глава 7. Элементы 7-й группы	68
7.1. Общая характеристика	68
7.2. Марганец.....	69
Резюме	75
<i>Вопросы и задания</i>	75
Глава 8. Элементы 8—10-й групп	76
8.1. Общая характеристика	76
8.2. Железо	77
8.3. Кобальт и никель	83
8.4. Платиновые металлы.....	87
Резюме	90
<i>Вопросы и задания</i>	91
Глава 9. Элементы 11-й группы	92
9.1. Общая характеристика	92
9.2. Соединения меди	94
9.3. Соединения серебра.....	97
9.4. Соединения золота	98
Резюме.....	100
<i>Вопросы и задания</i>	100
Глава 10. Элементы 12-й группы	101
10.1. Общая характеристика.....	101
10.2. Соединения цинка	103
10.3. Биологическая роль цинка и кадмия	104
10.4. Соединения ртути	104
Резюме.....	107
<i>Вопросы и задания</i>	107
Глава 11. Элементы 13-й группы	108
11.1. Общая характеристика.....	108
11.2. Бор	110
11.3. Алюминий.....	117
Резюме.....	121
<i>Вопросы и задания</i>	122
Глава 12. Неметаллы в периодической системе	123
Резюме.....	125
<i>Вопросы и задания</i>	126
Глава 13. Элементы 14-й группы	127
13.1. Общая характеристика.....	127

13.2. Углерод	128
13.3. Кремний.....	137
13.4. Подгруппа германия	143
Резюме.....	147
<i>Вопросы и задания</i>	147
Глава 14. Элементы 15-й группы	148
14.1. Общая характеристика	148
14.2. Азот.....	149
14.3. Аммиак	151
14.4. Оксиды азота	157
14.5. Азотистая и азотная кислоты.....	161
14.6. Фосфор.....	165
14.7. Кислородные соединения фосфора	169
14.8. Мышьяк. Сурьма. Висмут	174
Резюме	182
<i>Вопросы и задания</i>	182
Глава 15. Элементы 16-й группы	183
15.1. Общая характеристика	183
15.2. Кислород	185
15.3. Сера	191
15.4. Сероводород	194
15.5. Галогениды серы.....	196
15.6. Соединения серы(IV). Сернистая кислота	197
15.7. Соединения серы(VI). Серная кислота	201
15.8. Селен и теллур	207
Резюме	210
<i>Вопросы и задания</i>	210
Глава 16. Элементы 17-й группы	211
16.1. Общая характеристика галогенов	211
16.2. Получение галогенов и их свойства	213
16.3. Гидриды. Галогениды.....	217
16.4. Кислородные соединения галогенов.....	223
Резюме	230
<i>Вопросы и задания</i>	230
Глава 17. Элементы 18-й группы	231
17.1. Общая характеристика	231
17.2. Соединения благородных газов	233
Резюме	236
<i>Вопросы и задания</i>	237
Понятийный словарь	238
Рекомендуемая литература	249

Предисловие

Среди химических дисциплин ведущая роль принадлежит общей и неорганической химии, закладывающей прочную теоретическую основу для последующего изучения аналитической, физической, органической и фармацевтической химии.

Предлагаемая книга — первый в отечественной литературе учебник, предназначенный для студентов фармацевтических высших учебных заведений.

В учебнике излагается химия элементов с позиций современных представлений о строении атома и теории химической науки. Материал глав по неорганической химии изложен в соответствии с длиннопериодным вариантом периодической системы. Здесь также освещена биологическая роль элементов и лекарственных препаратов на их основе.

В учебнике учтены методические особенности преподавания неорганической химии в ряде фармацевтических и химических высших учебных заведений.

После освоения дисциплины «Общая и неорганическая химия» студент должен:

знать

- периодическую систему элементов Д. И. Менделеева;
- физические и химические свойства воды и водорода;
- применение воды в фармации, медицине;
- биологическую роль воды;
- равновесные процессы в растворах электролитов;
- водородный показатель;
- химические свойства элементов и их соединений;

уметь

- характеризовать особенности строения атомов химических элементов;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов;
- собирать простейшие установки для проведения лабораторных исследований;

владеть

- правилами техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- техникой химических экспериментов, проведения пробирочных реакций;
- навыками написания электронных конфигураций химических элементов.

Данный учебник рекомендован для фармацевтических вузов (факультетов) и может быть полезен для студентов, обучающихся по естественно-научным направлениям.

Авторы будут признательны всем, кто выскажет свои замечания и пожелания по содержанию учебника (e-mail: edwardov@mail.ru).

Введение

Окружающий нас мир существует независимо от сознания человека и воспринимается в виде бесконечного множества всех существующих объектов и систем, взаимосвязей, отношений и форм движения. Следовательно, мир материален, а все то, что окружает нас, представляет собой различные виды материи. Материя как объективная реальность существует в двух формах: вещество и физическое поле.

Каждый отдельный вид материи, имеющий определенный химический состав и характеризующийся конкретными физическими и химическими свойствами, называется веществом. Следовательно, **вещество** — это материальное образование, состоящее из элементарных частиц, имеющих собственную массу, или массу покоя. В отличие от вещества, **физическое поле** — это материальная среда, в которой осуществляется взаимодействие частиц. Вещество и поле взаимосвязаны и взаимно обусловлены.

Различным видам материи присуща своя форма движения. Так, взаимодействию атомов соответствует химическая форма движения, а взаимодействию нуклонов — ядерно-физическая. В связи с этим каждая естественная наука занимается изучением конкретной формы организации материи и соответствующей ей формой движения.

Химию определяют как науку, изучающую вещества, процессы их превращения и явления, сопровождающие эти превращения.

В самостоятельную науку химия выделилась всего 200 лет назад. Период от середины IV в. до середины XVI в. известен в истории как *период алхимии*. Основной задачей, которую ставили перед собой алхимики, было получение золота и серебра из других металлов с помощью философского камня. Считалось, что сера и ртуть порождают любой металл. Для периода алхимии характерно бурное развитие химического эксперимента. Начиная с XVI столетия алхимия постепенно уступает место другому направлению — лечебной химии, или ятрохимии, основоположником которой был Парацельс (1493—1541). Важнейшим в своем учении Парацельс считал объяснение жизненных процессов с позиций химических процессов. В этот период в качестве лекарств широко используются химические соединения. Парацельс впервые ввел понятие о действующем начале как о химическом веществе. В это же время интенсивно изучались соединения железа, меди, свинца, ртути, сурьмы, мышьяка и др.

С развитием промышленности создавались условия для дальнейшего развития химии; вторая половина XVII в. характеризуется новым направлением, где ведущее место занимает теория флогистона. Несмотря на положительное влияние этой теории на дальнейшее развитие химии, она имела существенные недостатки и была опровергнута великим русским ученым М. В. Ломоносовым (1711—1765). В этот же период выдающиеся открытия

были сделаны и фармацевтами. Так, К. В. Шееле (1742—1786) открыл лимонную, яблочную, щавелевую, молочную, галловую, синильную кислоты, мочевину, глицерин, хлор, марганец, кислород.

В этот же период в России благодаря работам М. В. Ломоносова химическая наука поднялась на качественно новый уровень. Его исследования явились основой для развития количественного анализа. В ряде своих работ М. В. Ломоносов обосновал ведущую роль химии в развитии медицины и фармации.

Исследования русских ученых — основателей отечественных химических школ — А. А. Воскресенского (1809—1880) и З. З. Зинина (1812—1880) — способствовали дальнейшему развитию химии и химической промышленности в России.

В начале XX в. химическая промышленность в России была развита настолько слабо, что почти 2/3 необходимой продукции ввозилось из-за границы. В период Первой мировой войны острая нехватка собственной химической продукции в известной мере способствовала развитию некоторых видов химического производства.

Большая заслуга в развитии отечественной химии принадлежит Е. А. Фаворскому (1860—1945), В. М. Родионову (1878—1954), В. Е. Тищенко (1861—1941), Л. А. Чугаеву (1873—1922), А. Е. Чичибабину (1871—1945), благодаря которым в нашей стране появились необходимые условия для создания мощной и передовой химической индустрии, которая сумела обеспечить все отрасли народного хозяйства необходимой продукцией.

Глава 1

ВОДОРОД. ВОДА. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение водорода в периодической системе;
- биологическую роль водорода, воды и пероксидов;
- применение воды и пероксида водорода в медицине и фармации;

уметь

- характеризовать особенности строения атом водорода;
- описывать важнейшие способы получения водорода и пероксида водорода;
- проводить реакции обнаружения пероксидов;

владеть

- навыками составления уравнений реакций, характеризующих химические свойства пероксида водорода.
-

Химия элементов — это наука о химических элементах и образуемых ими простых и сложных химических соединениях.

Историческая справка

Водород был открыт в 1766 г., когда впервые Генри Кавендиш собрал и исследовал «горючий воздух», выделяющийся при взаимодействии кислот с металлами. Ранее, в 1745 г., выделение водорода наблюдал М. В. Ломоносов.

Самостоятельным химическим элементом этот «горючий воздух» был признан после того, как Антуан Лоран Лавуазье в 1787 г. разложил воду на составные элементы, а затем вновь синтезировал ее. Он же предложил назвать новый элемент водородом, т.е. «рождающим воду», отсюда и русское название — водород.

1.1. Строение атома водорода.

Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева

Химический символ водорода — H. Атомная масса — 1,00797. Число известных изотопов — 4, из которых ${}^1_1\text{H}$ — протий, ${}^2_1\text{H}$ — дейтерий (символ D) и ${}^3_1\text{H}$ — тритий (символ T) обнаружены в природе, а четвертый — ${}^4_1\text{H}$ получен искусственно. Ядро атома водорода содержит один протон. Электронная конфигурация $1s^1$. Основное отличие водорода от остальных элементов заключается в том, что его единственный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра — у него нет промежуточного электронного слоя. При потере атомом водорода единственного электрона образуется положительно заряженный ион водорода H^+ , представляющий собой элементарную частицу — протон.

Особое значение с современных позиций приобретает вопрос о месте водорода в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Электронная структура единственной оболочки водорода аналогична внешней оболочке щелочных металлов. Этим объясняется сходство спектров атомов водорода и щелочных металлов. Подобно щелочным металлам водород имеет высшую степень окисления +1 гидратированного однозарядного иона — H^+ . При некоторых химических процессах водород ведет себя как одновалентный металл.

Эти основные причины позволяют рассматривать водород как представителя 1-й группы, но все они являются в достаточной степени формальными. Так, энергия ионизации атома водорода намного больше энергии ионизации атомов щелочных металлов. Следует отметить и другое важное различие: для щелочных металлов невозможно существование отрицательно заряженных ионов, тогда как для водорода степень окисления -1 достаточно характерна (например, NaNH_2). Радиус иона H^+ несравненно меньше радиусов ионов щелочных металлов, а последние, как известно, характеризуются наибольшими радиусами из всех прочих положительных ионов. Таким образом, между водородом и щелочными металлами наблюдаются лишь некоторые формальные черты сходства.

В то же время водород включен в 17-ю группу. Оправдано ли это с точки зрения электронной структуры?

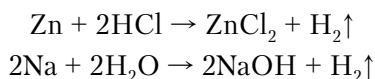
Так, у водорода до завершенной внешней оболочки (как у гелия) не хватает одного электрона. То же самое наблюдается у галогенов, у которых до образования оболочки соответствующего благородного газа тоже не хватает одного электрона. В соединениях с металлами водород, как и галогены, образует отрицательный ион с зарядом H^- (Na^+H^- и Na^+Cl^-). Они по своему характеру напоминают типичные соли, похожие на соответствующие производные фтора или хлора. Кроме того, как и атомы галогенов, атом водорода характеризуется высоким значением энергии ионизации. Именно эти особенности позволяют помещать водород в группу галогенов.

Следует, однако, учесть, что в соответствии со структурой периодической системы заряды ядер элементов-аналогов в малых периодах должны отличаться друг от друга на 8 единиц. Следовательно, водород как элемент с порядковым номером 1 необходимо рассматривать как аналог фтора (порядковый номер 9), а не как аналог лития, порядковый номер которого равен 3. Однако во всех случаях необходимо иметь в виду, что такая аналогия все же относительна.

1.2. Способы получения и применение водорода

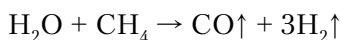
Водород относится к распространенным элементам. В земной коре количество водорода составляет 1%. В природе он встречается как в свободном состоянии (вулканические газы, газы нефтяных скважин, верхние слои атмосферы), так и в виде соединений. Из соединений водорода более всего распространена вода, где содержание водорода составляет 11,11%.

В лабораторных условиях получение водорода чаще всего сводится к вытеснению его металлами, стоящими левее в ряду стандартных электродных потенциалов:



В промышленности водород получают несколькими способами.

1. Из природного газа (конверсия метана). Процесс заключается во взаимодействии метана с парами воды при 800–900°C:

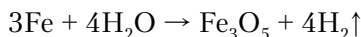
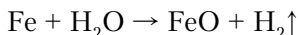


Полученная смесь газов далее разделяется на отдельные компоненты путем охлаждения.

2. Глубоким охлаждением коксового газа. При коксовании каменного угля, где процесс сводится к «сухой» перегонке, образуются три фракции: твердая — кокс; жидкая — каменноугольная смола; газообразная, содержащая помимо углеводородов молекулярный водород (до 60% по объему). Эту фракцию после специальной химической обработки подвергают глубокому охлаждению до очень низких температур. Вследствие большой разницы между температурами кипения водорода и остальных компонентов удается отделить водород от основной части примесей.

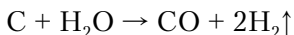
3. Электролизом воды.

4. Железо-паровым способом. Процесс сводится к окислению раскаленного железа водяным паром. В зависимости от температурного режима образуются различные оксиды железа:

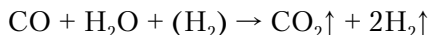


Преимущество этого способа заключается в том, что железо далее восстанавливается водяным газом и вновь вовлекается в реакцию, благодаря чему обеспечивается непрерывность процесса.

5. Конверсионным способом. Реакция протекает в две стадии: вначале получают водяной газ, пропуская пары воды через раскаленный кокс при 1000°C:



который затем в смеси с водяным паром пропускают над нагретым до 400–450°C катализатором Fe_2O_3 . Происходит взаимодействие оксида углерода с водяным паром:



Такой процесс называется конверсией углерода.

Водород широко применяют в различных отраслях производства в анилинокрасочном производстве, в синтезе хлороводорода, аммиака (аммиак далее расходуется для производства азотных удобрений), при восстановлении некоторых цветных металлов из их руд. В пищевой промышленности водород широко применяется для получения заменителей животных жиров (маргарина).

1.3. Свойства водорода

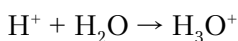
Физические свойства. Водород — газ без цвета, вкуса и запаха. Из всех известных газов водород самый легкий: 1 л весит 0,09 г. Он в 14,4 раза легче воздуха. Плотность при н.у. 0,0899 г/л. Температуры кипения (сжижения) $T_{\text{кип}} = -252,6^\circ\text{C}$, плавления $T_{\text{пл}} = -259,1^\circ\text{C}$.

Молекула водорода H_2 существует в двух состояниях, называемых орто- и параводородом. В молекулах параводорода спины антипараллельны, в ортоводороде — параллельны. Свойства их отличаются незначительно. При нормальной температуре из общего числа молекул H_2 75% составляет ортоводород. С уменьшением температуры доля параводорода растет.

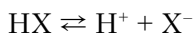
Водород очень малорастворим в воде (2 мл водорода в 100 мл воды). Характерной особенностью водорода является его растворение в металлах, что объясняется способностью диффундировать через металлические стенки.

Химические свойства. Химия водорода определяется тремя электронными процессами.

При потере электрона образуется протон H^+ , который как индивидуальная частица может существовать только в газовой фазе и ионных пучках. Будучи электронодефицитным (электрофильным), протон стремится к ассоциации с другими атомами или молекулами, которые являются электроноизбыточными. Поэтому в водных растворах вместо H^+ образуются H_3O^+ :

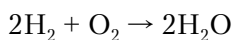


Диссоциации молекул HX в воде и их способность проявлять свойства кислоты зависят от природы атомов или групп атомов (X), связанных с водородом:



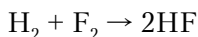
Молекула водорода состоит из двух атомов, между которыми имеется прочная ковалентная связь. Энергия диссоциации данной связи равна 435 кДж/моль. Распад молекул H_2 на атомы происходит при температуре выше 2000°C. Этим объясняется довольно низкая химическая активность водорода при нормальных условиях. С повышением температуры активность водорода повышается.

При нормальных условиях водород не взаимодействует с кислородом, однако при соприкосновении смеси с пламенем реакция протекает со взрывом с образованием воды:

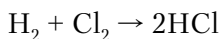


Смесь двух объемов водорода с одним объемом кислорода называется гремучим газом.

Взаимодействие с галогенами протекает при различных условиях. С фтором реакция протекает при любой температуре:



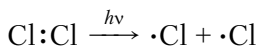
С хлором реакция активируется на свету:



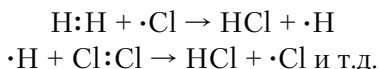
С бромом реакция протекает менее энергично, а с иодом не идет до конца даже при высокой температуре.

Значительный интерес с точки зрения механизма реакции представляет взаимодействие водорода с хлором. Известно, что в темноте водород и хлор при комнатной температуре не взаимодействуют. При слабом освещении образуется некоторое количество хлороводорода, однако реакция протека-

ет очень медленно. Исследования показали, что количество HCl в реакции прямо пропорционально интенсивности светового потока: при сильном освещении реакция протекает мгновенно со взрывом. Изучение механизма данного процесса показало, что он состоит из последовательных элементарных реакций замещения. Основная реакция, являющаяся фотохимическим процессом, представляет собой расщепление молекулы хлора под влиянием света на два атома. У каждого из атомов хлора имеется по одному незапаренному электрону (гомолитический тип разрыва связи):

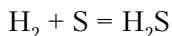


Образовавшиеся атомы в дальнейшем вызывают цепь элементарных реакций: атомарный хлор атакует молекулу водорода. Последняя расщепляется по гомолитическому механизму, и при этом образуются хлороводород и атомарный водород:

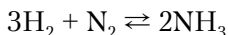


Реакции подобного типа называют цепными химическими реакциями.

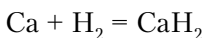
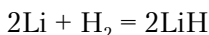
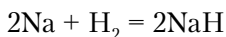
При пропускании водорода через расплавленную серу образуется сероводород:



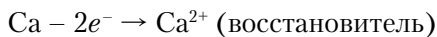
При нагревании смеси азота с водородом в присутствии катализатора протекает обратимая реакция:



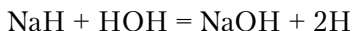
Пропускание водорода над нагретыми металлами приводит к образованию гидридов. Особенно легко эта реакция протекает с щелочными и щелочно-земельными металлами:



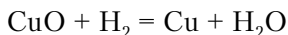
В этих реакциях водород является типичным окислителем. Присоединяя электрон от металла, атом водорода превращается в отрицательный ион H^- , электронная оболочка которого содержит два электрона (как у гелия):



Соединения водорода с металлами (гидриды) являются типично ионными. По своим химическим свойствам гидриды — энергичные восстановители. Уже в присутствии следов воды они разлагаются на соответствующий гидроксид и водород:



Водород восстанавливает многие металлы из оксидов, что используется в технике:



Таким образом, кроме взаимодействия с металлами, водород в остальных случаях проявляет восстановительные свойства.

Атомарный водород по сравнению с молекулярным — более энергичный восстановитель.

1.4. Вода

Физические свойства. Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость без запаха и вкуса. Из всех жидких и твердых веществ она обладает наибольшей теплоемкостью. Вода существует в трех агрегатных состояниях: твердое — лед, жидкое и газообразное — водяной пар. При 0°C твердая и жидкая фазы находятся в состоянии динамического равновесия, следовательно, температура плавления льда равна 0°C . При 100°C в равновесии находятся жидкая и газообразная фазы, поэтому температура кипения воды соответствует 100°C . При $+4^{\circ}\text{C}$ вода имеет наибольшую плотность, равную 1 г/см^3 . Выше или ниже этой температуры плотность воды меньше 1 г/см^3 . Эта особенность отличает воду от всех других веществ, плотность которых с понижением температуры увеличивается. При переходе воды из жидкого в твердое состояние происходит увеличение объема и уменьшение плотности: из 92 объемов жидкой воды образуется 100 объемов льда. Лед легче воды, поэтому всегда всплывает на поверхность. Молекула воды построена по типу треугольника, в вершине которого находится электроотрицательный атом кислорода, а в углах оснований — водород. Валентный угол равен $104^{\circ}27'$. Такая особенность молекулы воды подтверждается и тем, что ее электрический момент диполя равен $0,61 \cdot 10^{-29}\text{ Кл}\cdot\text{м}$.

Орбитали неподеленных пар электронов направлены в сторону, противоположную той, где находятся протоны (рис. 1.1). Заряды расположены вокруг центра атома кислорода тетраэдрически: знак «+» обозначает пониженную электронную плотность (места, где находятся протоны), а знак «-» — повышенную (места расположения орбиталей неподеленных пар).

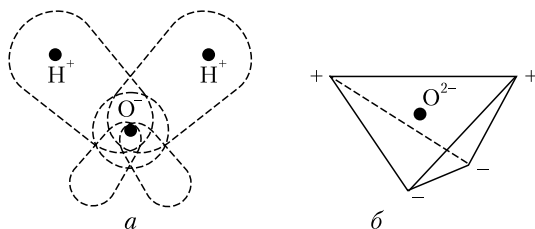


Рис. 1.1. Строение молекулы воды:

a — расположение орбиталей; *б* — общая форма

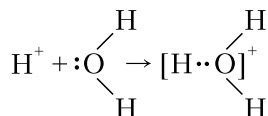
Поляризация молекулы воды объясняется тем, что электроотрицательный атом кислорода оттягивает на себя электрон от каждого атома водорода, а ядра водорода фактически лишены своих электронов. Такая полярная молекула может взаимодействовать с другой молекулой с образованием водородной связи. Это явление получило название ассоциации воды.

В состоянии пара молекулярная масса воды равна 18, что соответствует формуле H_2O . В остальных случаях молекулярная масса воды в кратное число раз больше 18. Так, при 4°C она равна 36, при 0°C — 54. Следователь-

но, при 4°C ассоциировано две молекулы — $(\text{H}_2\text{O})_2$, а при 0°C — три молекулы — $(\text{H}_2\text{O})_3$.

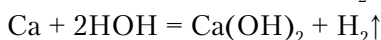
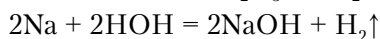
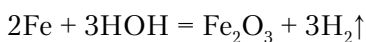
Химические свойства. Полярность и малые размеры молекулы воды определяют ее сильные гидратирующие свойства. Так как диэлектрическая проницаемость воды очень велика (81), она оказывает сильное ионизирующее действие на растворенные в ней электролиты, вызывая их диссоциацию.

Молекула воды способна присоединяться к различным ионам, образуя гидраты. Эти соединения характеризуются специфическим строением, напоминая комплексные соединения. Один из важнейших продуктов взаимодействия — ион гидроксония H_3O^+ , образующийся вследствие присоединения иона H^+ к неподеленной паре электронов атома кислорода. Вследствие этого процесса образующийся ион гидроксония приобретает положительный заряд:

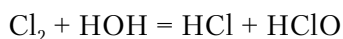


Такой процесс возможен в присутствии веществ, отщепляющих ион водорода.

Вода как на холоде, так и при нагревании активно взаимодействует со многими металлами, стоящими в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. В этих реакциях образуются соответствующие оксиды или гидроксиды и вытесняется водород:

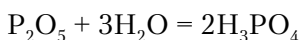
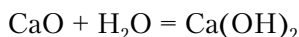


Вода реагирует с галогенами с образованием смесей кислот:



В окислительно-восстановительных реакциях вода обычно выполняет роль среды. При действии сильных окислителей (например, хлора) вода проявляет восстановительные свойства, а при действии восстановителей (Ca, Na) — окислительные.

Вода активно взаимодействует с основными и кислотными оксидами, образуя, соответственно, гидроксиды (основания) и кислоты:



Вода, которая присоединена в этих случаях, называется конституционной (в отличие от кристаллизационной в кристаллогидратах).

1.5. Методы очистки воды

Природная вода обычно содержит примеси неорганического и органического происхождения. Наличие карбонатов, гидрокарбонатов и сульфатов магния и кальция обуславливает жесткость воды.

Вода, предназначенная для применения в медицине, фармации, технике и химической технологии, должна соответствовать особым требованиям, важнейшим из которых является ее чистота.

Для очистки от нерастворимых механических примесей обычно используют метод фильтрования.

Для более полной очистки воды от растворенных солей используют метод перегонки (дистилляцию), который осуществляется при помощи дистилляторов. Очищенная таким путем вода называется дистиллированной.

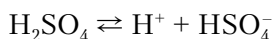
Вода, применяемая для приготовления инъекционных растворов, должна быть очищена как от неорганических веществ, так и от микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Для этого воду обрабатывают KMnO_4 , затем подвергают перегонке. Воду для инъекции также подвергают стерилизации.

Дистиллированная вода должна быть бесцветна, прозрачна, без запаха и вкуса, $\text{pH} = 5 \div 6,8$.

1.6. Пероксид водорода

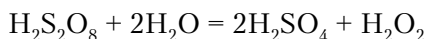
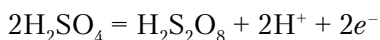
Это вещество было открыто в 1818 г. Тенаром, который изучал действие различных минеральных кислот на пероксид бария BaO_2 .

Наиболее удобным и современным способом получения H_2O_2 является электролитический способ. В качестве исходных веществ используют надсерную (пероксодисерную) кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или гидросульфат аммония:



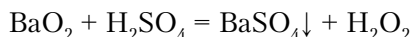
на катоде: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

на аноде: $2\text{HSO}_4^- - 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$



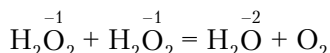
Кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ устойчива лишь при очень низких температурах. При нагревании в присутствии воды она разлагается с образованием серной кислоты и пероксида водорода.

В лабораторных условиях H_2O_2 можно получить из пероксида бария BaO_2 действием разбавленной серной кислоты:



Пероксид водорода — бесцветная прозрачная жидкость. Вкус жгучий, вяжущий, смешивается с водой в любых соотношениях. Плотность $1,46 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 151^\circ\text{C}$. Водный раствор, содержащий 31% пероксида водорода, называется пергидролем. Для H_2O_2 характерна угловая форма молекулы, содержащая σ -связи между атомами кислорода и водорода (рис. 1.2).

Со временем H_2O_2 медленно разлагается на воду и кислород (реакции диспропорционирования):



Свет, нагревание, присутствие щелочей, соприкосновение с окислителями или восстановителями ускоряют процесс разложения пероксида водо-

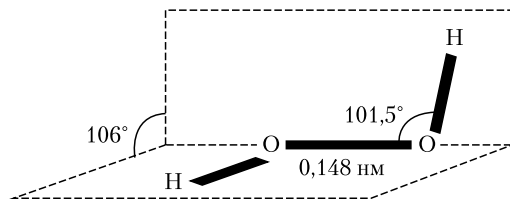
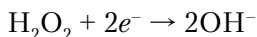


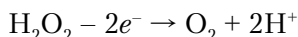
Рис. 1.2. Структура молекулы пероксида водорода

рода. Особенно активными катализаторами разложения пероксида водорода являются соли некоторых металлов (Cu, Mn и т.д.). Наиболее характерны для пероксида водорода окислительно-восстановительные свойства.

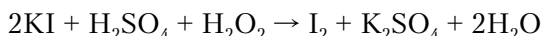
Окислительные свойства пероксида объясняются строением молекулы H_2O_2 , которая, принимая два электрона, легко разлагается на воду и кислород:



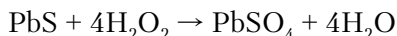
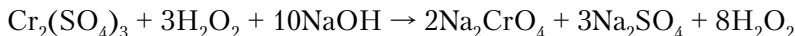
Восстановительные свойства выражены слабее и проявляются под влиянием сильных окислителей по схеме



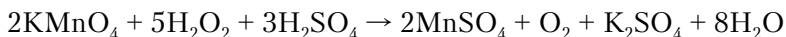
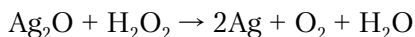
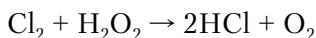
В кислой среде в присутствии восстановителей пероксид водорода проявляет окислительные свойства:



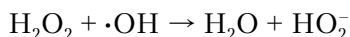
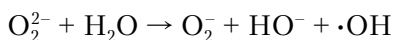
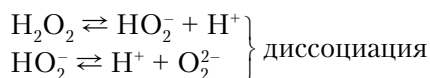
Однако окислительные свойства пероксида водорода могут проявляться и в щелочной, и в нейтральной средах:

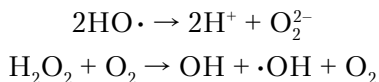


Под действием сильных окислителей пероксид водорода проявляет восстановительные свойства в кислой, нейтральной и щелочной средах:

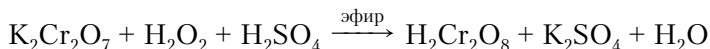


В щелочной среде H_2O_2 неустойчив и разлагается с выделением кислорода. Эта реакция протекает в растворах по свободнорадикальному механизму. При разложении H_2O_2 под каталитическим воздействием ионов металлов образуются разные частицы, среди которых наиболее важную роль играют гидроксид-анион HO^- и гидроксильный радикал $\text{OH}\cdot$. Радикал $\text{OH}\cdot$ был обнаружен в водных растворах H_2O_2 при взаимодействии с ионами Fe^{2+} , Ti^{3+} и Ce^{4+} :





Для обнаружения пероксида водорода и его производных используют реакцию с дихроматом калия в сернокислой среде в присутствии диэтилового эфира, образующиеся пероксидные соединения хрома(VI) окрашивают эфирный слой в синий цвет, образуя синее кольцо ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ или CrO_5 , H_2CrO_6 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$):



Применение H_2O_2 основано на его окислительных свойствах. Водные растворы широко используются для отбеливания тканей. В медицине наружно в качестве дезинфицирующего средства используют 3%-ный раствор. В пищевой промышленности H_2O_2 применяют как консервант. В ракетной технике его используют как сильный окислитель.

Резюме

Изучив главу, вы познакомились с важнейшим с биологической точки зрения элементом — водородом и его соединениями — водой и пероксидом водорода.

Вода имеет важное значение как с точки зрения химии, так и биологии: известно, что большинство химических процессов осуществляется в водной среде, а пероксид водорода играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах животных организмов.

Вопросы и задания

1. Водород относится к s-элементам, однако по некоторым свойствам он ближе к галогенам. О каких свойствах идет речь и как это связано со строением атома водорода?

2. В каких из представленных молекул — H_2S , HBr , H_2O , NH_3 — связь Н—Э наиболее полярная и почему? Расположите эти молекулы в порядке убывания полярности.

3. Какие ионы образуют при диссоциации молекулы, отвечающие формулам H_2O , HClO_4 , H_3PO_4 , HBr , H_2S ? Что представляет собой ион водорода с точки зрения строения атома?

4. Неметаллы образуют водородные соединения, общая формула которых может быть представлена как $\text{ЭH}_{(18-\Gamma)}$, где Γ — номер группы. Исходя из этого напишите водородные соединения для неметаллов третьего периода, расположите их в порядке уменьшения полярности связи и охарактеризуйте их кислотные свойства.

5. Объясните, в чем причина аномально высокой температуры кипения воды, а также механизм формирования ассоциатов молекул воды.

6. Объясните причины жесткости воды и способов ее устранения.

7. Почему в перексиде водорода степень окисления кислорода равна -1 , а валентность — II?

8. Чем объясняется окислительно-восстановительная двойственность пероксида водорода? Подтвердите это уравнениями соответствующих реакций.

Глава 2

ОБЩИЙ ОБЗОР МЕТАЛЛОВ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение металлов в периодической системе;
- биологическую роль и применение металлов в медицине;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов металлических элементов;
- описывать природу металлической связи и ее отличия от обычной ковалентной или ионной связи;
- объяснять особенности кристаллической структуры металлов;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства металлов;
- описывать важнейшие способы получения металлов, реакции обнаружения катионов металлов;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств металлов в соответствии с их положением в периодической системе.
-

2.1. Положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и общие свойства металлов

Более 80% известных химических элементов являются металлами, и в соответствии со строением электронных оболочек к ним относятся *s*-элементы 1-й и 2-й групп, все элементы *d*- и *f*-семейств, *p*-элементы 13-й группы (кроме бора), а также олово и свинец (14-я группа), висмут (15-я группа) и полоний (17-я группа). Металлы в большинстве своем имеют на внешнем энергетическом уровне 1–2 электрона. Этим объясняется их слабая по сравнению с неметаллами электроотрицательность.

Элементы-металлы, относящиеся к *s*-семейству, составляют 1-ю и 2-ю группы, а принадлежащие к *d*-семейству — 3–12-ю группы. У атомов *d*-элементов внутри периодов слева направо происходит заполнение *d*-подуровней предвнешнего уровня.

Металлы, в атомах которых происходит заполнение *f*-подуровней третьего от конца уровня, образуют семейства лантаноидов и актиноидов, каждое из которых содержит по 14 элементов.

Физические свойства. Металлы имеют кристаллическую структуру, и для них характерны три типа кристаллических решеток: кубическая гранецентрированная, гексагональная и кубическая объемно-центрированная.

Электрическая проводимость, которая является важнейшей физической характеристикой металлического состояния, осуществляется этими электронами. По этой причине металлы относятся к проводникам I рода, т.е. к веществам, в межатомном пространстве которых всегда есть свободные электроны, и благодаря последним создается ток в проводнике. Проводники II рода — это электролиты.

Если к металлу приложить некоторую разность потенциалов, то свободные электроны приобретают направленное движение и перемещаются от отрицательного полюса к положительному, т.е. создается направленный поток движущихся электронов — электрический ток.

Электрическая проводимость металлов сильно зависит от температуры. С повышением температуры колебательные движения ионов в узлах решетки усиливаются, а это, в свою очередь, очень препятствует направленному движению электронов. С понижением температуры тепловые колебания ионов в узлах сильно уменьшаются и электрическая проводимость увеличивается. При температурах, близких к абсолютному нулю, у большинства металлов проявляется сверхпроводимость.

Теплопроводимость металлов также связана с подвижностью свободных электронов и колебательным движением самих атомов. Эти колебания распространяются в виде системы упругих тепловых волн по всей кристаллической решетке. Свободные электроны сталкиваются с колеблющимися атомами и обмениваются с ними энергией. Поэтому при нагревании металла тепловая энергия незамедлительно передается от одних атомов к другим благодаря свободным электронам. При этом сравнительно быстро происходит выравнивание температуры по всей массе металла.

Все металлы, за исключением ртути, являются твердыми веществами. Ртуть — единственный металл, жидкий при обыкновенных условиях: температура плавления равна -39°C . Большинство металлов имеет цвет от темно-серого до серебристо-белого. В промышленности существует деление металлов на черные и цветные. К черным металлам относятся железо и все его сплавы, а остальные металлы — к цветным. Иногда особо выделяют благородные металлы — золото и платиновые металлы.

По плотности металлы делят на легкие и тяжелые. К первым относят такие, у которых плотность меньше 5 г/см^3 ; ко вторым — у которых плотность больше 5 г/см^3 .

По значениям температур плавления металлы делят на легкоплавкие (температура плавления меньше 1000°C) и тугоплавкие (температура плавления больше 1500°C). К числу главных механических свойств относятся: упругость — свойство восстанавливать свою первоначальную форму после снятия деформирующих сил; пластичность — состояние металла, в котором он способен сохранять изменение формы, вызванное воздействием деформирующих сил после того, как их действие прекращено.

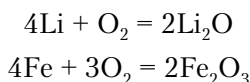
Химические свойства. Свойства металлов обусловлены характерным строением их внешних электронных оболочек.

Как уже указывалось, в пределах периода с увеличением заряда ядра радиусы атомов при одинаковом числе электронных оболочек уменьшаются. В каждом периоде наибольшими радиусами обладают атомы щелочных металлов. Чем меньше радиус атома, тем больше энергия ионизации, а чем

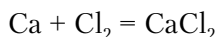
больше радиус атома, тем эта энергия меньше. Поскольку атомы щелочных металлов обладают наибольшими радиусами атомов, то для них характерны в целом сравнительно низкие значения энергии ионизации и сродства к электрону.

Свободные металлы проявляют исключительно восстановительные свойства.

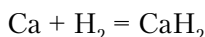
Металлы образуют оксиды M_xO_y , например:



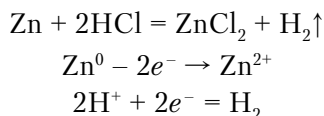
С галогенами металлы образуют галогениды, которые являются солями соответствующих галогеноводородных кислот:



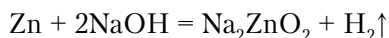
Металлы способны присоединить водород, образуя гидриды. Реакция обычно протекает при температуре 350—400°С:



Характерны реакции металлов, стоящих в ряду активности металлов до водорода, с кислотами. Если металл взаимодействует с кислотой, анион которой не является окислителем, то функции окислителя выполняет протон кислоты:

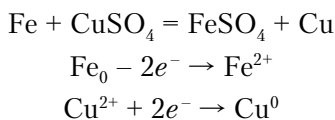


Некоторые металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, вступают в реакцию и со щелочами:



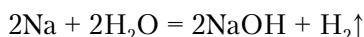
Металлы взаимодействуют с концентрированными серной и азотной кислотами (подробно см. соответствующие главы).

При взаимодействии с водными растворами солей нейтральный атом более активного металла, окисляясь, восстанавливает ион металла из молекулы соли:



Реакции протекают в соответствии с положением металлов в электрохимическом ряду напряжений.

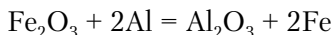
Активные металлы взаимодействуют с водой:



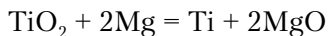
Получение. Большинство металлов в природе встречается в виде соединений, и лишь немногие из них (благородные и полублагородные) — в свободном состоянии.

Природные материалы и горные породы, которые содержат соединения металлов, называют **рудами**. Все способы получения металлов из руд основаны на реакциях восстановления. Восстановление безводных соединений металлов при высоких температурах называется **пиromеталлургическим процессом**. В качестве восстановителей используют либо металлы (металлотермия), либо углерод (карботермия).

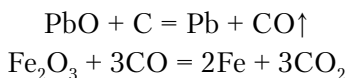
Частным случаем металлотермии является алюминотермия:



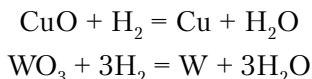
Металлотермией обычно пользуются для получения тугоплавких металлов, таких как титан, молибден, хром, вольфрам и др.:



В основе карботермии лежит термическое восстановление металла из его оксида углеродом (или CO):



Восстановление металлов из их оксидов может быть проведено и с помощью водорода:



Из водных растворов солей металлы могут быть восстановлены электролизом. Катодное восстановление металлов из растворов или расплавов солей называется электрометаллургическим процессом.

Некоторые методы получения будут рассмотрены более подробно при изучении конкретных представителей металлов.

Сплавы. Характерной особенностью металлов является их способность смешиваться друг с другом в расплавленном состоянии и образовывать однородные смеси. Они остаются однородными и после охлаждения. Системы, образующиеся при затверждении расплавленной смеси металлов, называются сплавами. В более широком смысле сплавы можно рассматривать как макроскопически однородные системы, состоящие из двух или нескольких металлов (реже — металлов и неметаллов). Строение сплавов может быть различным. Составные части сплавов могут образовать твердый раствор, либо макрооднородную механическую смесь, либо химическое соединение (интерметаллические соединения). Образование того или иного типа сплава зависит от активности металлов. Системы в виде твердых растворов образуются между металлами одной и той же группы или же металлами, у которых близки радиусы атомов.

Химическая связь в сплавах металлическая, благодаря чему они обладают электрической проводимостью и теплопроводностью, металлическим блеском (это блеск металлов, например блестят золото, сталь и др.) и т.д.

При взаимодействии металлов друг с другом образующиеся соединения по свойствам отличаются от свойств составных компонентов. Формульный состав интерметаллических соединений не всегда удовлетворяет классическим представлениям о валентности элементов.

Так, ртуть соединяется со многими металлами с образованием твердых или жидких композиций — сплавов, называемых **амальгами**. Щелочные и щелочно-земельные металлы образуют устойчивые амальгамы, представляющие собой твердые вещества состава NaHg_2 , KHg_2 , CaHg и т.д.

Сплавы, как правило, имеют температуру плавления более низкую, чем температура плавления входящих в их состав металлов. Твердость сплавов намного выше твердости отдельных металлов. Коррозионная стойкость многих сплавов выше, чем индивидуальных металлов.

2.2. Коррозия металлов

Коррозия металлов — это разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды; при этом металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства.

По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия — это взаимодействие металлической поверхности с химически активными веществами, содержащимися в природных и технологических средах (например, в воздухе). При этом происходит окисление поверхности металла без возникновения в системе электрического тока. Механизм химической коррозии сводится к диффузии атомов или ионов металла сквозь пленку образовавшихся при коррозии продуктов и встречной диффузии атомов или ионов окислителя из окружающей среды.

Диффузия через оксидную пленку существенно зависит от наличия в ней дефектов. При комнатной температуре пленка часто изолирует металл от доступа кислорода воздуха, вследствие чего скорость окисления металла становится ничтожно малой. С повышением температуры окисление металла на воздухе происходит интенсивнее.

Электрохимическая коррозия — это разрушение металла вследствие контакта его с электролитами. Процесс сопровождается возникновением электрического тока. Электрохимическая коррозия может быть разделена на два самостоятельных процесса: анодный процесс — переход металла в раствор в виде ионов и катодный процесс — присоединение появившихся электронов деполаризаторами. Как правило, коррозия этого вида происходит при контакте между металлами различной активности, когда активный металл окисляется (отдает электроны менее активному металлу) и в виде ионов переходит в раствор. На менее активном металле восстанавливаются ионы водорода из раствора, и, следовательно, менее активный металл не подвергается коррозии.

Для защиты металлов от коррозии используют различные способы.

1. Защита металла от коррозионной среды с помощью изоляции. На поверхности металла создается защитная пленка, которая может иметь различную природу. Часто удовлетворительная защита от коррозии достигается, если металл покрывается различными красками, лаками, эмалями и т.д. Иногда корродирующий металл покрывают слоем другого, не корродирующего в тех же условиях металла. Такие покрытия называют анодными, когда они изготовлены из металла с более отрицательным электродным потенциалом, и катодными, если они состоят из металла с более положительным электродным потенциалом.

2. Защита металлов электрохимическим путем. Этот метод иначе называется протекторной защитой, или электрозащитой. Для этого используют специальный анод — протектор, который готовится из металла или сплава, имеющего более отрицательный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. Протектор присоединяется к защищаемому металлу и, контактируя с ним, выполняет роль анода. Защищаемый металл является катодом. Протектор будет разрушаться от коррозии, предохраняя соответствующий защищаемый металл. В качестве протекторов чаще всего используют цинк, старые железные детали, магниевые сплавы и т.д. Обычно протекторная защита достигает своей цели в тех срезах, которые хорошо проводят электрический ток.

3. Защита путем воздействия на агрессивную среду. Имеется в виду добавление веществ, сильно замедляющих взаимодействие металла со средой. Эти вещества называются **ингибиторами**.

Резюме

Большинство химических элементов относится к металлам и на внешнем энергетическом уровне чаще всего они содержат 1—2 электрона. Важнейшими свойствами этих элементов являются металлический тип связи в кристаллической решетке; электрическая проводимость; теплопроводность; металлический блеск; ковкость; пластичность.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева металлы находятся во втором — седьмом периодах, причем с увеличением номера периода число металлов возрастает. Наиболее типичные металлы расположены в левой нижней части таблицы, т.е. левее от условной диагонали, проведенной от бора к астату.

Атомы металлов характеризуется относительно низкими значениями ионизационных потенциалов и наибольшими для каждого периода радиусами атомов.

В химических реакциях они проявляют исключительно восстановительные свойства. По своей химической активности металлы образуют электрохимический ряд напряжений.

Основными источниками получения металлов являются руды. В основе всех способов выделения металлов лежат окислительно-восстановительные реакции, суть которых сводится к восстановлению металла из оксидов.

Различная химическая активность металлов определяет их устойчивость к воздействию окружающей среды. Процесс разрушения металла под влиянием внешней среды называется коррозией, которая делится на химическую и электрохимическую.

Вопросы и задания

1. Какая связь между положением металла в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и в электрохимическом ряду напряжений?

2. Как взаимосвязаны физические свойства металлов и металлическая химическая связь?

3. Почему металлы легко взаимодействуют с неметаллами и сложными веществами и значительно труднее друг с другом?

4. Почему металлов значительно больше, чем неметаллов?

5. Раскройте содержание понятий «коррозия», «химическая коррозия», «электрохимическая коррозия», «протекторная защита», «ингибитор».

6. Можно ли считать коррозией окисление алюминия в процессе алюминотерапии, окисление железа при электросварке, взаимодействие цинка с хлороводородной кислотой при получении «травленой кислоты» для паяния?

Глава 3

ЭЛЕМЕНТЫ 1-Й ГРУППЫ. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение щелочных металлов в периодической системе;
- биологическую роль и применение щелочных металлов в медицине и фарма-ции;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов щелочных металлов;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства щелочных металлов;
- описывать важнейшие способы получения щелочных металлов;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств щелочных металлов в соответствии с их положением в периодической системе.
-

3.1. Общая характеристика

Элементы 1-й группы — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и франций Fr — называются щелочными металлами.

Историческая справка

Литий открыт в 1817 г. шведским химиком И. Арфведсоном в минерале петалите $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{H}_{10}]$. Натрий и калий открыты в 1807 г. английским химиком Х. Деви. Рубидий и цезий открыты Р. В. Бунзеном в 1861 г. Франций открыт в 1939 г. М. Пере.

У атомов щелочных металлов на внешней оболочке имеется по одному валентному s -электрону, а предвнешние завершены, поэтому они относятся к элементам s -семейства. Атомы рассматриваемых элементов имеют следующие электронные конфигурации:

${}_3\text{Li} - 1s^2 2s^1$; $[\text{He}] 2s^1$;

${}_{11}\text{Na} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; $[\text{Ne}] 3s^1$;

${}_{19}\text{K} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; $[\text{Ar}] 4s^1$;

${}_{37}\text{Rb} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$; $[\text{Kr}] 5s^1$;

${}_{55}\text{Cs} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$; $[\text{Xe}] 6s^1$;

${}_{87}\text{Fr} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2 6p^6 7s^1$; $[\text{Rn}] 7s^1$.

Некоторые сведения об этих элементах приведены в табл. 3.1.

По сравнению с элементами других групп у щелочных металлов самые низкие энергии ионизации, а радиусы атомов и ионов наибольшие.

Физические константы щелочных металлов

Символ	Атомная масса	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Ионизационный потенциал, эВ	Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
Li	6,94	0,155	0,068	5,39	0,534	13,1
Na	22,99	0,189	0,092	5,14	0,968	23,7
K	39,10	0,236	0,133	4,34	0,862	45,3
Rb	85,47	0,243	0,149	4,18	1,52	55,9
Cs	132,91	0,268	0,165	3,89	1,87	70,0
Fr	[223] ¹	0,280	0,175	3,98	—	—

С увеличением заряда от Li к Fr радиусы атомов и ионов увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Понижаются также температуры плавления и теплоты сублимации металлов, энергии кристаллических решеток солей. Исключение составляют соли, содержащие анионы малых размеров.

С увеличением радиусов атомов от лития к францию уменьшается сродство к электрону и, следовательно, возрастает восстановительная способность щелочных металлов. От лития к францию число электронных оболочек возрастает от 2 до 7. Атом лития отличается от остальных щелочных металлов тем, что у него на предвнешнем уровне располагается два электрона, и он характеризуется небольшими радиусами атома и иона.

Одинаковое строение не только внешней, но и предвнешней электронных оболочек (кроме лития) также обуславливает ряд общих свойств этих элементов.

3.2. Получение щелочных металлов

В силу своей химической активности щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений.

Литий встречается более чем в 150 минералах, из которых около 30 считаются собственными минералами лития. Промышленное значение для получения лития имеют сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, лепидолит (литиевая смола) $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_8(\text{F}; \text{OH})_2$ (такая форма записи с перечислением элементов в скобках принята для вещества не установленного состава).

Натрий в природе распространен широко. Из соединений, имеющих важное промышленное значение, следует отметить поваренную соль NaCl ; глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; чилийскую селитру NaNO_3 ; криолит Na_3AlF_6 ; буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Калий в природе распространен несколько меньше, чем натрий. В земной коре встречается в форме минералов: сильвин KCl ; карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

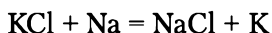
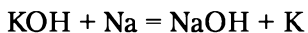
Почти 18% массы земной коры приходится на долю калий содержащего минерала — ортоклаза $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Рубидий и цезий встречаются в ничтожно малых количествах. Как правило, они сопутствуют минералам калия и натрия.

¹ В квадратных скобках обычно указывается атомная масса наиболее стабильного изотопа радиоактивного элемента.

Франций — самый тяжелый и самый активный щелочной металл. Он радиоактивен. Период полураспада самого долгоживущего изотопа франция — 22 мин.

Металлические литий, натрий и калий получают электролитическим восстановлением расплавленных солей или соответствующих гидроксидов. Литий получают электролизом смеси хлорида и фторида (LiCl и LiF) или расплава эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$. Натрий получают электролизом расплавленного NaCl и очень редко NaOH . При получении натрия из NaCl обычно для снижения температуры плавления электролита добавляют KCl , CaCl_2 , NaF . В промышленности калий получают обменными реакциями между металлическим натрием и KOH или же KCl соответственно:



В первом случае реакция идет между расплавленным гидрооксидом KOH и жидким Na — противотоком в тарельчатой реакционной колонке из никеля при $380-440^\circ\text{C}$. Во втором случае через расплавленную соль KCl пропускают пары Na при $760-800^\circ\text{C}$; выделяющиеся пары калия конденсируют.

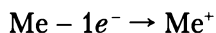
Рубидий и цезий получают восстановлением их из хлоридов с помощью металлического кальция или термическим разложением их соединений.

3.3. Свойства щелочных металлов

Физические свойства. Все щелочные металлы кристаллизуются в объемно-центрированной кубической решетке.

Все щелочные металлы относятся к легким металлам и очень легко режутся ножом. На свежем срезе они имеют белый цвет с серебристым металлическим блеском, который на воздухе быстро исчезает вследствие окисления кислородом воздуха. Поэтому все щелочные металлы хранят или под слоем керосина, или в атмосфере благородного газа. Самым твердым является литий. Они характеризуются высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Химические свойства. Все щелочные металлы — очень сильные восстановители. В реакциях окисления они, теряя свой валентный s -электрон, превращаются в положительный однозарядный ион по схеме



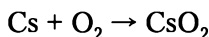
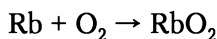
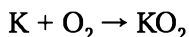
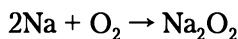
Этим объясняется их высокая реакционная способность по отношению к электроотрицательным элементам и многим сложным веществам, содержащим атомы таких элементов.

Низкие энтальпии ионизации, сферическая симметрия ионов и низкая поляризуемость определяют химическое поведение ионов щелочных металлов. Несмотря на преимущественно ионную природу соединений элементов данной группы, связи в них могут быть в некоторой степени ковалентными. Двухатомные молекулы элементов, такие как Li_2 , Na_2 , ковалентны. В некоторых хелатах, а также органических производных связи $\text{Me}-\text{O}$, $\text{Me}-\text{N}$ и $\text{Me}-\text{C}$ имеют незначительный ковалентный характер. Тенденция

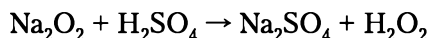
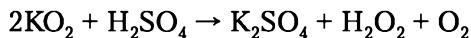
к образованию ковалентных связей более выражена для ионов с наибольшей поляризующей способностью, т.е. для Li^+ .

Щелочные металлы активно взаимодействуют с кислородом на холоде, о чем свидетельствует появление оксида на поверхности металла. Рубидий и цезий самовоспламеняются на воздухе.

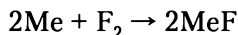
При сжигании в кислороде только литий образует оксид Li_2O , в то время как натрий образует пероксид, а калий, рубидий и цезий — надпероксиды (супероксиды) общей формулы ЭO_2 :



Косвенным путем могут быть получены и пероксиды K_2O_2 , Rb_2O_2 и Cs_2O_2 , но они менее устойчивы, чем Na_2O_2 . Пероксиды и надпероксиды (супероксиды) — сильные окислители: водой и разбавленными кислотами они легко разлагаются с образованием пероксида водорода и кислорода:

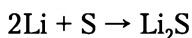


Не менее энергично, чем с кислородом, взаимодействуют щелочные металлы с галогенами; реакция экзотермическая:



В атмосфере фтора и хлора, а также в парах брома и иода щелочные металлы самовоспламеняются при обычных условиях. С жидким бромом натрий энергично взаимодействует при небольшом нагревании, а калий, рубидий и цезий с жидким бромом реагируют с сильным взрывом.

При нагревании щелочные металлы легко реагируют с серой, образуя сульфиды типа Me_2S :



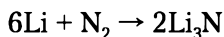
При сплавлении натрия с серой возможно образование персульфидов типа Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 и Na_2S_5 , общая формула которых Na_2S_n .

Персульфиды калия, рубидия и цезия получают обычно кипячением соответствующих сульфидов с избытком серы (или при сплавлении сухих сульфидов с серой). Для этих элементов персульфиды $\text{Э}_2\text{S}_n$ получены при значениях $n = 1 \div 6$, в то время как для натрия $n = 5$, а для лития $n = 2$. Устойчивость персульфидов щелочных металлов повышается с увеличением заряда ядра.

Щелочные металлы легко реагируют с водородом при слабом нагревании. В этих реакциях водород, присоединяя электрон, образует гидрид-ион H^- , имеющий оболочку гелия $1s^2$ (о свойствах гидридов см. параграф 1.3). Гидриды, образованные щелочными металлами, имеют ионный характер связи (ионные гидриды). Эти соединения представляют собой белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления. Их расплавы характеризуются высокой электрической проводимостью, и при их электро-

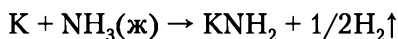
лизе на аноде выделяется водород. Гидриды щелочных металлов имеют структуру, аналогичную NaCl.

В обычных условиях только литий непосредственно взаимодействует с азотом с образованием нитрида Li_3N :

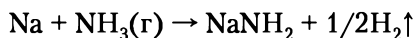


Это свойство позволяет использовать литий для поглощения N_2 . Нитриды остальных щелочных металлов обычно получают косвенным путем.

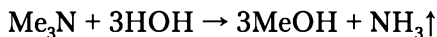
Обычно нитриды рассматривают в качестве продуктов полного замещения водорода в NH_3 на металл. Если же в NH_3 замещается один атом водорода, то образующийся продукт называется амидом. Это обычно достигается взаимодействием металлов с жидким аммиаком:



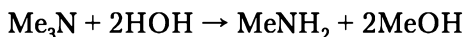
Амид натрия можно получить и пропусканием сухого аммиака над расплавленным натрием:



Нитриды щелочных металлов химически довольно активны. Они легко разлагаются водой, образуя щелочь и аммиак:



Гидролиз нитридов часто протекает с образованием промежуточных амидов:

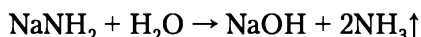


Амиды щелочных металлов в жидком NH_3 обладают основными свойствами:



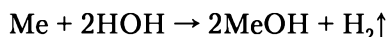
Лучше всего растворимы в жидком NH_3 амиды Cs, Rb и K, тогда как NaNH_2 растворим гораздо хуже.

Вода разлагает амиды с образованием щелочи и NH_3 :



Натрий и другие металлы бурно растворяются в ртути, образуя интерметаллические соединения — амальгамы.

В ряду стандартных электродных потенциалов щелочные металлы расположены до магния, благодаря чему они легко окисляются ионом водорода H^+ и вытесняют H_2 из воды:



С литием реакция протекает спокойно, без воспламенения. Так как процесс экзотермический, то за счет выделяющейся теплоты наблюдаются такие явления, как плавление металла (натрий), самовоспламенение (калий) или взрыв (рубидий и цезий).

3.4. Соединения щелочных металлов

Большинство соединений щелочных металлов относятся к ионному типу. Однозарядные положительные ионы этих металлов имеют на наружном уровне восемь электронов (у Na, K, Rb, Cs и Fr), а у лития — два электрона. Эти ионы обладают малым поляризующим действием и незначительной поляризуемостью.

Соединения щелочных металлов, как правило, бесцветны, термически устойчивы и в большинстве своем хорошо растворимы в воде. У лития в связи с особенностями иона (конфигурация $1s^2$) некоторые соединения (LiOH , LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 и др.) плохо растворимы в воде. Ионы щелочных металлов практически лишены окислительных свойств.

Для катионов щелочных металлов, имеющих восьмиелектронную внешнюю оболочку, из-за очень незначительного поляризующего действия не характерны комплексные соединения. Даже аквакомплексы малоустойчивы, поэтому большинство солей щелочных металлов не образует кристаллогидратов. Такие кристаллогидраты, как $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, являются **тектогидратами**, т.е. они имеют структуру, которая стабилизируется за счет стягивающего действия электростатически взаимодействующих ионов противоположного знака.

Ион лития, имеющий наименьший по сравнению с Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Fr^+ радиус, но наибольшее поляризующее действие, образует комплексные соединения с координационным числом 4, например $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Сольватацию катионов щелочных металлов следует рассматривать с двух позиций: во-первых, необходимо иметь в виду количество молекул растворителя, непосредственно связанных с катионом (первая гидратная оболочка), во-вторых, сольватационное число, которое определяется как полное число молекул, на которое ион оказывает заметное удерживающее влияние. Наибольшее значение имеет строение первой гидратной оболочки.

Для иона Li^+ характерна гидратная оболочка из четырех молекул воды, создающих тетраэдрическое окружение. Ионы Na^+ и K^+ тоже координируют четыре молекулы в первой гидратной оболочке, а Rb^+ и Cs^+ координируют шесть молекул воды. Однако электростатические силы, действующие между первой гидратной оболочкой и последующими, ограничивают гидратацию. Размеры этой вторичной гидратной оболочки изменяются обратно пропорционально радиусу катиона. Поэтому с увеличением кристаллических радиусов гидратационное число, радиусы гидратированного иона и энергия гидратации уменьшаются. При уменьшении радиуса гидратированного иона возрастает его подвижность.

Оксиды и гидроксиды. Оксиды щелочных металлов получают либо путем непосредственного взаимодействия металла с кислородом (Li_2O), либо косвенно, например восстановлением пероксида металла этим же металлом:



а для калия, рубидия и цезия исходят из надпероксидов (супероксидов):



Соединения Li_2O , Na_2O и K_2O — вещества белого цвета, Rb_2O — желтого, а Cs_2O — оранжевого.

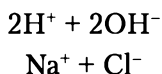
Оксиды щелочных металлов — реакционноспособные вещества; энергично взаимодействуя с водой, образуют соответствующие гидроксиды:



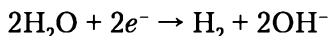
Активность оксидов усиливается в ряду $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O}$, о чем можно судить по изменению значений энергии Гиббса в реакциях образования гидроксидов: для $\text{LiOH} - 46,8$ кДж/моль, $\text{NaOH} - 77,6$ кДж/моль, $\text{KOH} - 102,4$ кДж/моль, $\text{RbOH} - 104,5$ кДж/моль, $\text{CsOH} - 104,5$ кДж/моль. Практического значения оксиды щелочных металлов не имеют.

Гидроксиды щелочных металлов LiOH , NaOH , KOH , RbOH и CsOH — твердые кристаллические вещества белого цвета. В природе эти соединения не встречаются, и поэтому их получают электролизом водных растворов хлоридов. Этот метод лежит в основе промышленного получения гидроксидов натрия и калия:

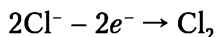
- электролит:



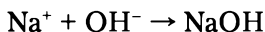
- катод:



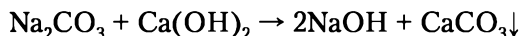
- анод:



- прикатодное пространство:

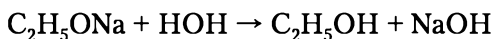


Гидроксид натрия получают также известковым способом (каустификация соды), т.е. обработкой Na_2CO_3 гашеной известью:



Поэтому NaOH в технике называют каустической содой.

Часто для лабораторных целей, когда требуется получить особо чистые гидроксиды, используют реакцию взаимодействия металла с водой, или гидролиз соответствующего алкоголята:



По растворимости в воде LiOH уступает остальным гидроксидам. Процесс растворения гидроксидов щелочных металлов — экзотермический. Водные растворы щелочных металлов сильно диссоциированы, но как электролит LiOH слабее остальных. Ввиду сильно выраженных основных свойств их называют щелочами.

LiOH при прокаливании разлагается, чем и отличается от остальных гидроксидов щелочных металлов:



Твердые гидроксиды и их водные растворы поглощают CO_2 из атмосферы.

Соли щелочных металлов. Соли этих металлов известны практически для всех кислот. Как правило, они представляют собой бесцветные кристаллические вещества с преобладанием ионного типа связи. Цвет окрашенных солей обусловлен анионом, за исключением тех случаев, когда окраска вызвана дефектом решетки под воздействием некоторых внешних факторов (например, облучения).

Соединения лития по своим свойствам отличаются от аналогичных соединений других щелочных металлов, но напоминают соединения Mg^{2+} . Такая аномалия в свойствах соединений лития объясняется прежде всего особенностями строения иона Li^+ и его влиянием на энергию кристаллической решетки.

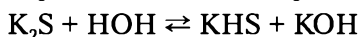
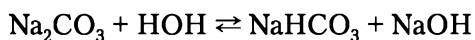
Растворимость солей лития сходна с растворимостью солей Mg^{2+} , например, LiF плохо растворим в воде (0,27 г в 100 г H_2O при $18^\circ C$). Растворимость этой соли понижается при добавлении к раствору NH_4F , $LiCl$, $LiBr$, LiI и $LiClO_4$ растворимы в спирте, ацетоне.

Карбонат лития при нагревании распадается на Li_2O и CO_2 значительно легче, чем карбонаты других щелочных металлов.

Все соли щелочных металлов характеризуются высокими температурами плавления, электрической проводимостью растворов и расплавов.

Соли щелочных металлов, образованные галогенид-анионами, обычно редко гидратируются, так как энергия гидратации ионов мала и недостаточна для компенсации затраты энергии, расходуемой для разрушения решетки. Только ион лития имеет высокую энергию гидратации, поэтому в его твердых солях он часто гидратирован, отличаясь тем самым от аналогичных солей других щелочных металлов. Из солей сильных кислот наибольшей растворимостью обладают соли лития, тогда как литиевые соли слабых кислот имеют более низкую растворимость, чем у остальных щелочных металлов.

В водных растворах соли слабых кислот подвергаются гидролизу, повышая концентрацию ионов OH^- в растворе и создавая щелочную реакцию:



Легучие соединения щелочных металлов, а также пары самих металлов окрашивают бесцветное пламя в характерные цвета: литий — карминово-красный, натрий — желтый, калий — фиолетовый, что широко применяется в аналитической химии и технике.

Большое значение для распознавания катионов щелочных металлов имеют реакции осаждения. Так, Li^+ и Na^+ могут быть осаждены метанольным раствором 4,4'-диметиламинодифенилметана. Как правило, с увеличением радиуса иона в ряду щелочных металлов число нерастворимых солей увеличивается. Например, смешанные уранилацетаты натрия и цинка $[NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O]$ или натрия и магния почти количественно осаждаются из разбавленных растворов уксусной кислоты. Соли более тяжелых ионов — K^+ , Rb^+ и Cs^+ с такими анионами, как ClO_4^- ; $[PtCl_6]^{2-}$; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, сравнительно плохо растворимы в воде, поэтому их и используют для аналитических определений.

Щелочные металлы находят широкое применение. Натрий в больших количествах используют в промышленном органическом синтезе (получение красителей), в производстве синтетических моющих средств, в произ-

водстве тетраэтилсвинца. Как твердый, так и жидкий натрий вследствие высокой теплопроводности применяют в качестве теплоносителя (например, в атомных реакторах).

Биологическая роль щелочных металлов. Огромна биологическая роль щелочных металлов, о чем наглядно свидетельствует содержание их в организме: содержание калия составляет 250 г, а натрия — 70 г (в расчете на 70 кг массы организма).

Натрий — главный внеклеточный ион, а калий — основной внутриклеточный ион. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне за счет NaCl. Взаимосвязь этих ионов в организме играет важную роль в поддержании изотоничности клеток. Так, при дефиците в организме NaCl наблюдаются нарушения функций нервной системы, системы кровообращения, гладкой мускулатуры и скелетных мышц.

Ион калия, как и натрия, играет важную роль в регулировании функций организма. Достаточно отметить, что возбудимость и проводимость сердечной мышцы находятся в прямой зависимости от содержания ионов K^+ : большая концентрация угнетает автоматизм и сократительную способность сердечной мышцы, а снижение содержания ионов K^+ в сыворотке крови приводит к тяжелым нарушениям ритма сердечной деятельности. Калий участвует также в процессах проведения нервных импульсов и передачи их на иннервируемые органы.

Медицина накопила значительные сведения о роли ионов лития в организме. Установлено, например, что некоторые соединения лития оказывают весьма благоприятный эффект при лечении заболеваний, связанных с нарушениями психической деятельности. Доказано, что литий способен регулировать активность ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов Na^+ и K^+ , в то же время существенно воздействуя на ионный баланс клетки. Поэтому, выравнивая натрий-калиевый баланс, соли лития оказывают благоприятный эффект при лечении больных, страдающих нарушением психики.

В медицинской практике широкое применение нашли следующие неорганические соединения щелочных металлов.

Хлорид натрия (натрия хлорид) NaCl. 0,9%-ный водный раствор называется изотоническим раствором. Его применяют при больших потерях жидкости организмом. Гипертонические растворы (3, 5 и 10%-ный) применяют наружно при воспалительных процессах.

Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ (натрия гидрокарбонат — питьевая сода) применяется в медицинской практике как антисептик благодаря способности создавать щелочную реакцию в растворах вследствие гидролиза. Назначается внутрь при повышенной кислотности желудочного сока, а также входит в состав комбинированных лекарственных препаратов, предназначенных для лечения желудочно-кишечных заболеваний.

Бромид натрия NaBr и **бромид калия** KBr (натрия бромид и калия бромид) применяются в медицине в качестве успокаивающих средств, поскольку эти препараты нормализуют нарушение соотношения между процессами возбуждения и торможения в коре головного мозга.

Иодид натрия (натрия иодид) NaI применяется при лечении заболеваний щитовидной железы. Прием внутрь больших доз элементарного иода чреват опасными последствиями, поэтому вместо него и применяется NaI.

Глава 4

ЭЛЕМЕНТЫ 2-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение бериллия, магния и щелочно-земельных металлов в периодической системе;
- отличия бериллия и магния от остальных элементов данной группы;
- биологическую роль и применение элементов 2-й группы в медицине и фармации;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов элементов 2-й группы;
- описывать важнейшие способы получения элементов 2-й группы;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства бериллия, магния и щелочно-земельных металлов;

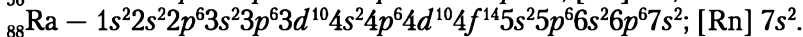
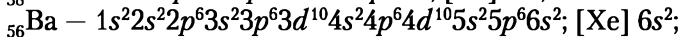
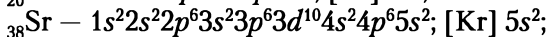
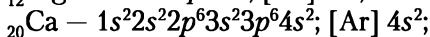
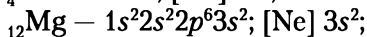
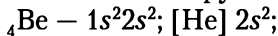
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 2-й группы в соответствии с их положением в периодической системе.

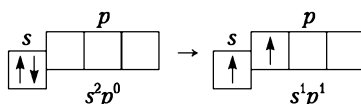
4.1. Общая характеристика

Элементы 2-й группы — бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra. Первые два элемента являются типическими. Радий — единственный элемент в этой группе, для которого неизвестно ни одного стабильного изотопа: все изотопы радиоактивны. Ca, Sr и Ba называют щелочно-земельными металлами.

Элементы 2-й группы на наружной оболочке имеют по два *s*-электрона:



Наличие ns^2 -электронов на наружной оболочке указывает на то, что в невозбужденном состоянии эти элементы нуль-валентны. При переходе в возбужденное состояние один из этих электронов переходит на *p*-подуровень этого же уровня, вследствие чего происходит гибридизация $s^2 p^0 \rightarrow s^1 p^1$:



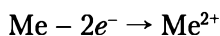
На предвнешнем уровне только у Be два электрона, а у остальных — по восемь. Некоторые сведения об этих элементах приведены в табл. 4.1.

Физические константы s-элементов 2-й группы

Символ	Атомная масса	Радиус атома, нм	Радиус иона, нм	Ионизационный потенциал, эВ		Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
				$\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+$	$\vartheta^+ \rightarrow \vartheta^{2+}$		
Be	9,012	0,113	0,034	9,32	18,21	1,86	5,0
Mg	24,305	0,160	0,074	7,65	15,03	1,74	14,0
Ca	40,078	0,197	0,104	6,11	11,87	1,54	25,9
Sr	87,62(1)	0,213	0,120	5,69	11,03	2,60	33,7
Ba	137,328	0,221	0,138	5,21	10,00	3,76	39,2
Ra	226,025	0,230	0,144	5,28	10,15	5,00	45,2

Атомные радиусы этих элементов меньше, чем у элементов 1-й группы, что обусловлено более высокими значениями Z . Энтальпии ионизации и испарения также больше, чем у щелочных металлов.

Легко теряя валентные электроны, элементы 2-й группы образуют двухзарядные ионы:



Бериллий обладает более высокими энергиями ионизации, чем остальные элементы этой группы. Второй элемент — магний — занимает промежуточное положение между бериллием и остальными. Ион Mg^{2+} обладает высокой поляризующей способностью.

Кальций, стронций, барий и радий образуют тесную родственную группу, внутри которой физические и химические свойства систематически изменяются с увеличением радиусов атомов и ионов. Так, от Ca к Ra возрастают электроположительность металлов, энергия гидратации солей, термическая устойчивость карбонатов и нитратов. Растворимость сульфатов падает от Ca к Ra.

Структура кристаллических решеток металлов неодинакова: Be и Mg характеризуются гексагональной плотной упаковкой; для Ca кроме гексагональной известна гранецентрированная кубическая плотная упаковка, последняя свойственна также для Sr; для бария характерна объемно-центрированная решетка. Поэтому такие физические свойства, как плотность, температура плавления и кипения, изменяются не монотонно. Наибольшей твердостью из этих металлов обладает бериллий.

4.2. Бериллий

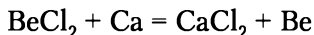
Историческая справка

В 1798 г. французский химик Луи Никола Вокелен, занимаясь анализом минерала берилла, открыл в нем неизвестный оксид — «землю», который назвал глицином из-за сладкого вкуса. Спустя 30 лет Ф. Вёлер и А. Бюсси получили немного порошкообразного металла. Название бериллий введено в научную литературу М. Клапротом и А. Экебергом.

Важнейшие минералы, содержащие бериллий: берилл — $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ и фенакит Be_2SiO_4 . Промышленное значение имеет берилл, известный с глубокой древности.

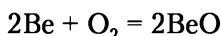
Природный бериллий состоит из одного устойчивого изотопа ${}^9_4\text{Be}$. Это единственный элемент в периодической системе, имеющий при четном заряде ядра Z всего один стабильный изотоп.

Бериллий получают восстановлением BeCl_2 кальцием или магнием или электролизом расплава смеси солей BeF_2 и NaF :

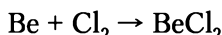
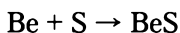
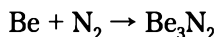


Свойства бериллия и его соединений. Бериллий — металл серо-стального цвета, хрупок. При нагревании выше 900°C (красное каление) — тягуч. Обладает сравнительно низкими теплопроводностью и электрической проводимостью. Важной особенностью бериллия является его способность поглощать электромагнитное излучение и рассеивать нейтроны.

На воздухе бериллий покрывается оксидной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. При нагревании он сгорает в кислороде и на воздухе с образованием оксида BeO :



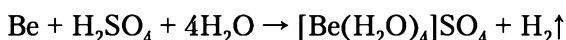
Взаимодействует также с серой, азотом. С галогенами реагирует при обычной температуре или при слабом нагревании. Все эти реакции являются экзотермическими, и выделение значительного количества теплоты свидетельствует о большой прочности кристаллических решеток продуктов реакции:



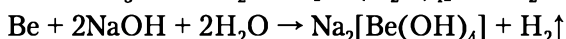
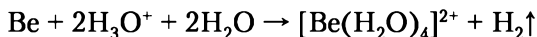
С водородом бериллий непосредственно не взаимодействует, поэтому его гидрид получают косвенно реакцией обмена между LiH и солью бериллия:



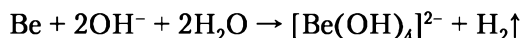
Защитная оксидная пленка препятствует взаимодействию бериллия с водой, однако, подобно алюминию, он взаимодействует с растворами кислот и щелочей, восстанавливая водород и образуя комплексные ионы:



или

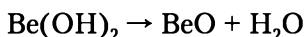


или



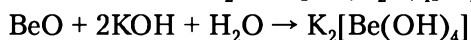
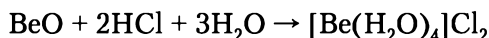
Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют¹ бериллий (как и Al).

Оксид бериллия BeO — белое тугоплавкое вещество. Получают прокаливанием $\text{Be}(\text{OH})_2$, BeCO_3 или BeSO_4 :

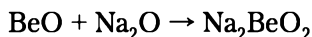
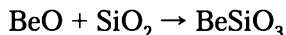


¹ Пассивация металлов — переход поверхности металла в неактивное (пассивное) состояние, связанное с образованием на его поверхности тонких слоев оксидов (оксидных пленок).

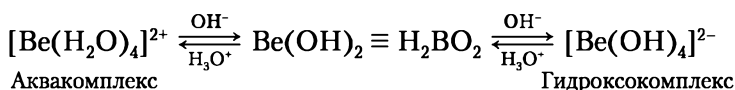
BeO — амфотерный оксид. При нагревании взаимодействует с кислотами и щелочами:



При сплавлении BeO взаимодействует как с основными, так и кислотными оксидами:

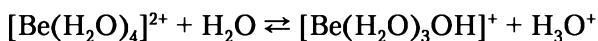


Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ — полимерное соединение. Нерастворим в воде. Имеет ярко выраженный амфотерный характер, чем и отличается от гидроксидов магния и щелочно-земельных металлов. Легко взаимодействует с кислотами и основаниями: в кислой среде образуется устойчивый аквакомплекс, а в щелочной — гидроксокомплекс:

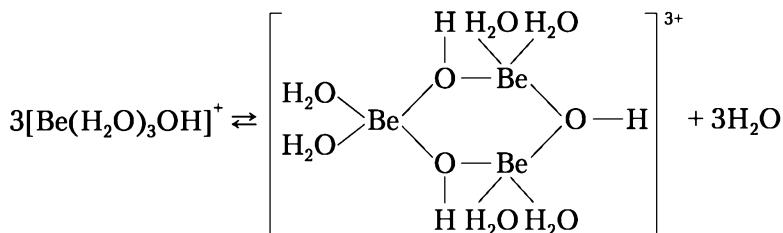


Из кислых растворов аквакомплексы кристаллизуются в виде кристаллогидратов, содержащих четыре молекулы кристаллизационной воды: $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

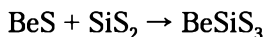
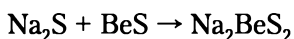
Растворы солей бериллия имеют кислую реакцию, что обусловлено гидролизом. Ион Be^{2+} характеризуется относительно высоким поляризующим действием:



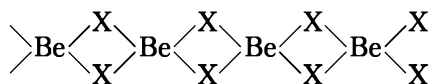
Вслед за этой начальной реакцией протекают реакции полимеризации:



Сульфид бериллия BeS также обладает амфотерными свойствами, что проявляется во взаимодействии его при сплавлении с основными и кислотными сульфидами:

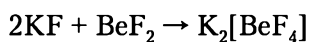


Из галогенидов наибольшее значение имеют BeF_2 и BeCl_2 . Они способны полимеризоваться с образованием цепей с мостиковыми группами; бериллий проявляет при этом координационное число 4:

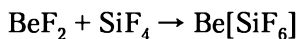


где X — F или Cl.

Из галогенидов бериллия амфотерные свойства более выражены у BeF_2 ; при взаимодействии со фторидами щелочных металлов он проявляет кислотные свойства:



а при взаимодействии с кислотными фторидами — основные свойства:



Соединения бериллия ядовиты! Для растений бериллий безвреден, но у животных вызывает так называемый бериллиевый рахит. Объясняется это тем, что при попадании в организм образуются растворимые фосфаты бериллия, что способствует ослаблению костной ткани. Кожа под влиянием соединений бериллия воспаляется.

Благодаря легкости, прочности и жесткости бериллий широко применяется в технике. Основные потребители — ядерная физика, самолетостроение и космическая техника.

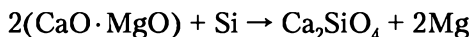
4.3. Магний

Историческая справка

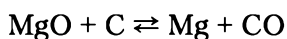
В 1808 г. Хемфри Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с HgO получил амальгаму нового металла, который вскоре был выделен из нее и назван магнием.

Магний входит в состав почти двухсот минералов. Важнейшие минералы, из которых получают магний, — доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Большое количество магния содержится в морской воде.

Получают магний электролизом MgCl_2 . Для понижения температуры плавления добавляют KCl или NaCl . В качестве катода используется железный электрод, в качестве анода — графит. На катоде выделяется магний, а на аноде — молекулярный хлор Cl_2 . Получение магния можно вести металлотермическим и углетермическим методами. В первом случае восстановление прокаленного доломита $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ проводят ферросилицием или алюмосилицием при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$:

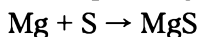
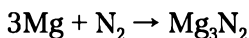
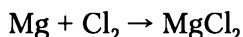


Во втором случае магний восстанавливается углем при 2100°C . Металл выделяется при быстром охлаждении, так как высокотемпературное равновесие сильно смещено вправо:

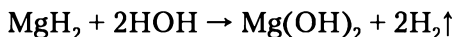


Свойства магния и его соединений. Магний — серебристо-белый металл, в пять раз легче меди, в 1,5 раза — алюминия. На воздухе легко покрывается пленкой оксида MgO .

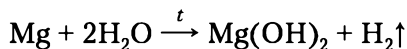
Магний легко взаимодействует с галогенами, а также окисляется серой и азотом при нагревании:



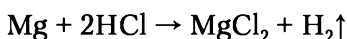
С водородом магний непосредственно не взаимодействует, но косвенно удается получить гидрид MgH_2 . По сравнению с BeH_2 и AlH_3 , которые преимущественно ковалентны, в MgH_2 связь более ионная. MgH_2 термически устойчивее, чем BeH_2 . Под действием воды MgH_2 разлагается:



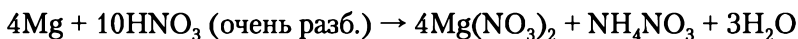
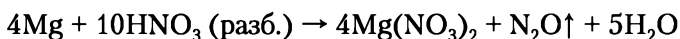
Хотя в ряду стандартных электродных потенциалов магний стоит далеко впереди водорода, но с холодной водой взаимодействует очень медленно, так как образующийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ очень малорастворим (растворимость равна 0,002% при 20°C). Реакция ускоряется при нагревании, так как повышается растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



В кислотах магний растворяется очень энергично, кроме HF и H_3PO_4 , так как с последними образует труднорастворимые соединения:



Разбавленная HNO_3 реагирует с магнием, восстанавливаясь до N_2O или NH_4NO_3 :



Оксид магния MgO — белый тугоплавкий порошок, труднорастворимый в воде. Его получают разложением MgCO_3 :



Будучи основным оксидом, MgO химически активен. Он поглощает CO_2 , переходя в карбонат. Легко взаимодействует с кислотами. При прокаливании становится очень твердым и теряет химическую активность.

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — кристаллическое вещество, является основанием средней силы.

Большинство солей Mg^{2+} растворимы в воде, а $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 и MgF_2 труднорастворимы, что широко используется в аналитической химии.

Свойства большинства соединений магния аналогичны свойствам соединений Li^+ (диагональное сходство в периодической системе), что объясняется сходством так называемых ионных потенциалов (отношение заряда иона к ионному радиусу). Аналогичное явление наблюдается между бериллием и алюминием, сходство химических и физических свойств которых также может быть объяснено близостью их ионных потенциалов.

В водных растворах ион Mg^{2+} имеет координационное число 6, образуя гексааквакомплексы $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Комплексный ион не обладает кислотными свойствами и в отличие от $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ может легко дегидратироваться. При кристаллизации солей магния из водных растворов обычно образуются кристаллогидраты с шестью молекулами H_2O : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Анионные комплексы для магния не характерны.

В отличие от щелочных и щелочно-земельных металлов магний не окрашивает пламя горелки, а горит ослепительным, ярким пламенем.

Ионы Mg^{2+} образуют с гидрофосфат-ионом в присутствии NH_4Cl и NH_3 белый кристаллический осадок — фосфат аммония магния, нерастворимый в воде, но растворимый в уксусной и сильных кислотах:



Данную реакцию используют для обнаружения ионов магния в растворах.

Применение магния и его соединений. Вследствие чрезвычайной легкости и непрочности чистый магний применяется весьма ограниченно. В основном чистый магний расходуется в качестве отрицательного электрода при электрохимической защите от коррозии морских судов, а в металлургии используется как раскислитель. Большое значение имеют сплавы магния с алюминием, цинком, марганцем. Магний придает сплавам легкость, что широко используется в авиации, космонавтике, ядерных реакторах.

Важна биологическая роль магния: деятельность сердечно-сосудистой системы тесно связана с ионами Mg^{2+} . Недостаток этого иона в организме вызывает тяжелые нарушения сердечной деятельности, повышает предрасположенность к инфарктам, способствует быстрому наступлению переутомления организма. Многочисленные неорганические лекарственные препараты, содержащие магний, находят самое разнообразное применение: как успокаивающее, противосудорожное, спазмолитическое и гипотензивное средство ($MgSO_4$); для лечения гипертонической болезни, хронической коронарной недостаточности, вегетативных расстройств ($MgO \cdot 6H_2O$), для лечения желудочно-кишечных заболеваний (MgO и $Mg_2S_3O_8 \cdot (H_2O)_n$) и др.

Магний входит в состав хлорофиллов — зеленых пигментов растений, необходимых для осуществления процесса фотосинтеза.

4.4. Щелочно-земельные металлы

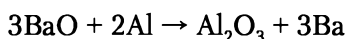
Историческая справка

Щелочно-земельные металлы кальций, стронций и барий были впервые описаны в 1808 г. Х. Деви. Элементарные кальций и барий были получены электролизом их соединений.

Кальций, стронций и барий в отличие от бериллия и магния характеризуются относительно большими атомными радиусами и низкими значениями ионизационных потенциалов, чем объясняется легкость образования ионов Me^{2+} , которые в отличие от нейтральных атомов имеют уже электронную конфигурацию внешнего уровня $(n-1)s^2(n-1)p^6$. Катионы Me^{2+} характеризуются слабополяризующими свойствами, поэтому комплексные ионы с неорганическими лигандами малоустойчивы.

Кальций и стронций получают электролизом расплавов их хлоридов.

Барий высокой чистоты в промышленности получают алюминотермическим методом по схеме



Ca, Sr и Ba энергично взаимодействуют с активными неметаллами при обычных условиях, а при сильном нагревании реагируют с менее активными неметаллами — N_2 , H_2 , C, Si и др. Эти реакции, как правило, экзотермические. Реакционная активность в ряду Ca — Sr — Ba значительно возрастает.

Находясь в ряду стандартных электродных потенциалов далеко впереди водорода, щелочно-земельные металлы легко взаимодействуют с водой даже на холоде, поскольку образующиеся гидроксиды более растворимы в воде, чем $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Так, растворимость при 20°C для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,1%, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — 0,7 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — 3,4%.

Реакционная способность по отношению к воде возрастает от Ca к Ba.

Из-за высокой химической активности эти металлы хранят так же, как и щелочные металлы.

Оксиды CaO , SrO и BaO — твердые, белые вещества, характеризующиеся высокими температурами плавления и большой термической стойкостью. Оксиды могут быть получены термическим разложением карбонатов:

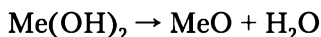


Будучи основными оксидами, они энергично взаимодействуют с водой, образуя соответствующие основания. Энтальпия гидратации возрастает в ряду CaO — SrO — BaO .

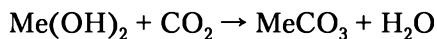
Сравнение CaO и SrO показывает, что оба оксида образуют решетку типа NaCl . Соотношения радиусов ионов металлов к радиусу иона O^{2-} у CaO и SrO близки по своим значениям, поэтому ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} могут одновременно участвовать в образовании решетки одного и того же кристалла (так называемые смешанные кристаллы). Такие вещества, образующие между собой смешанные кристаллы, называются **изоморфными**.

Гидроксиды имеют общую формулу $\text{Me}(\text{OH})_2$. Они представляют собой твердые белые порошкообразные вещества. Получаются как в безводном состоянии, так и в форме кристаллогидратов: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Sr}(\text{OH})_2$, с 1, 2 и 8 молекулами H_2O ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с 1, 3 и 8 молекулами воды. Все они — сильные основания, основной характер которых усиливается в ряду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — $\text{Ba}(\text{OH})_2$. В этом же направлении усиливаются растворимость и устойчивость к разложению.

При нагревании гидроксиды, теряя воду, переходят в соответствующие оксиды:

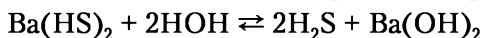


Гидроксиды щелочно-земельных металлов взаимодействуют с CO_2 с образованием карбонатов:



которые плохо растворимы в воде. Поэтому в лабораторной практике водные растворы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода) и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритовая вода) применяют как реактивы на CO_2 .

Сульфиды щелочно-земельных металлов MeS труднорастворимы в воде, растворимость их повышается в ряду CaS — SrS — BaS . В растворах они диссоциированы и сильно гидролизованы:



Если в растворе присутствует даже очень слабая кислота, например угольная, то гидролиз становится необратимым:



Из солей и солеподобных соединений щелочно-земельных металлов в воде хорошо растворимы соединения типа MeCl_2 , MeBr_2 , MeI_2 , $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$, относительно растворимы MeS , $\text{Me}(\text{HS})_2$, а также большинство кислых солей $\text{Me}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Me}(\text{HCO}_3)_2$.

Галогениды и нитраты гидролизу не подвергаются. Гидриды MeH_2 энергично реагируют с водой. В отличие от CaH_2 гидриды Sr и Ba при 0°C способны продолжать поглощать водород приблизительно до состава MeH_4 , но при легком нагревании сорбированный водород вновь выделяется.

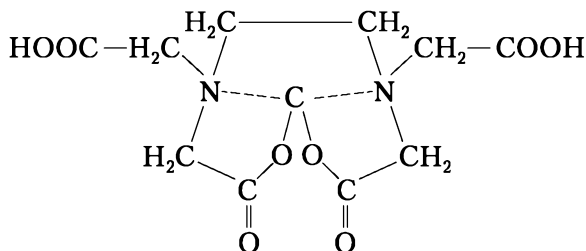
В химическом отношении значительный интерес представляют комплексные аммиакаты Ca, Sr и Ba состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]$, образующиеся при взаимодействии этих металлов с жидким или газообразным аммиаком. Безводные галогениды этих металлов также способны присоединять NH_3 с образованием аммиакатов состава $[\text{Me}(\text{NH}_3)_8]\text{Hal}_2$.

При нагревании аммиакаты щелочно-земельных металлов разлагаются:



Соединения щелочно-земельных металлов окрашивают пламя: кальций — в кирпично-красный, стронций — в карминово-красный, барий — в желто-зеленый. Данное свойство применяется для обнаружения щелочно-земельных металлов.

В щелочных водных растворах Ca^{2+} легко образует хелатные комплексы, среди которых наиболее важны комплексы с лигандами типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):

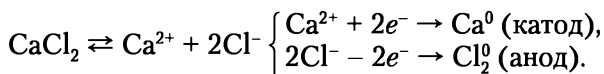


4.5. Кальций

Кальций относится к числу самых распространенных элементов. В земной коре содержание кальция достигает 3%. Из солей кальция образованы горные массивы и глинистые породы; он содержится в морской и речной воде, входит в состав растительных и животных организмов.

Наиболее важными природными соединениями кальция являются мел, мрамор, известняк, представляющие собой разновидности карбоната кальция CaCO_3 ; гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; фосфориты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; флюорит CaF_2 ; апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

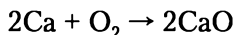
Кальций получают электролизом расплава хлорида кальция:



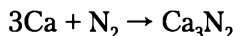
Свойства кальция и его соединений. По своим физическим свойствам кальций, как и остальные металлы этой группы, представляет собой легкий, твердый металл. В свежем разрезе имеет беловато-серый цвет. Каль-

ций можно обтачивать на токарном станке, вытягивать в проволоку, ковать, прессовать.

В химическом отношении кальций чрезвычайно активен. Уже на воздухе он быстро покрывается слоем оксида, а если поджечь, то горит ярким кирпично-красным пламенем:

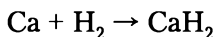


Кальций энергично реагирует с другими окислителями, такими как галогены, сера, фосфор и др. Большое значение имеет реакция взаимодействия кальция с азотом. При повышенных температурах эти элементы реагируют с образованием нитридов:

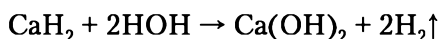


Этой реакцией обычно пользуются для удаления растворенного азота из сплавов, а также для связывания азота при получении благородных газов.

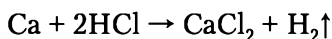
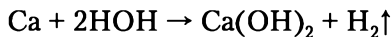
В атмосфере подогретого водорода кальций реагирует с образованием гидрида:



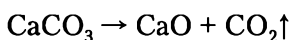
Гидрид кальция, как и остальные гидриды, активно реагирует с водой, образуя гидроксид кальция и водород:



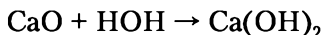
Кальций очень легко окисляется водой и кислотами, восстанавливая из последних водород:



Оксид кальция CaO в промышленности получают термическим разложением карбоната кальция:

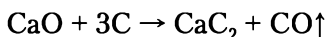


Оксид кальция (негашеная известь, жженная известь) реагирует с водой, образуя гашеную известь Ca(OH)_2 :



Этот процесс называется гашением извести.

При высоких температурах оксид кальция реагирует с коксом, образуя карбид и оксид:

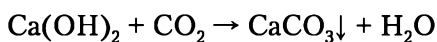


Карбид кальция широко применяется для получения ацетилена.

Оксид кальция относится к основным оксидам.

Гидроксид кальция Ca(OH)_2 — сильное основание. В 1 л воды растворяется 1,56 г гидроксида кальция. Насыщенный раствор гидроксида кальция в воде называется известковой водой и имеет щелочную реакцию. Гидроксид кальция применяется в строительном деле.

Карбонат кальция CaCO_3 — самое распространенное соединение кальция. Он нерастворим в воде, поэтому известковая вода при стоянии на воздухе мутнеет вследствие взаимодействия с оксидом углерода(IV):

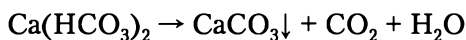


Карбонат кальция широко применяется для получения оксида кальция.

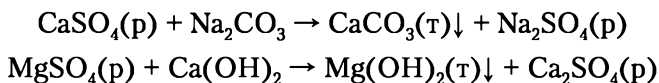
Важнейшие соли кальция — сульфаты, фосфаты, хлориды — и их применение будут рассмотрены при описании солей соответствующих кислот.

Жесткость воды. Под жесткостью воды понимают свойство природной воды, определяемое присутствием в ней растворенных солей кальция и магния. Жесткость воды подразделяется на карбонатную жесткость (присутствие гидрокарбонатов магния и кальция) и некарбонатную, которая обусловлена присутствием солей сильных кислот — хлоридов или сульфатов кальция и магния. Сумма карбонатной и некарбонатной жесткости определяет общую жесткость.

Карбонатную жесткость называют временной, так как при длительном кипячении воды с такой жесткостью гидрокарбонат разлагается:

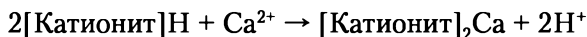


Жесткость воды, обусловленная наличием сульфатов магния и кальция, называется постоянной. Постоянная жесткость может быть удалена химическим путем:



Для удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} применяют также фосфаты натрия, буру, карбонат калия и другие соли.

В последние годы широкое распространение получил метод устранения жесткости воды путем ионного обмена. С этой целью используются высокомолекулярные органические соединения — иониты, обменивающие входящие в их состав катионы H^+ или анионы на соответствующие ионы, содержащиеся в растворе. Иониты делятся на катиониты и аниониты. Для связывания катионов Ca^{2+} используют катиониты, которые взаимодействуют по схеме



Биологическая роль кальция. Человеческий организм содержит 0,7—1,4% кальция (1400 г на 70 кг массы). Около 99% его количества приходится на костную ткань. Суточная потребность человека в кальции составляет около 1 г. На баланс кальция в организме сильно влияет состояние невесомости, так как в этом случае происходят вымывание этого элемента из костей в кровь и затем потеря его с жидкими выделениями. Эта особенность имеет огромное значение при планировании рациона космонавтов в период длительных орбитальных полетов в космосе.

Ионы Ca^{2+} играют важнейшую роль в возбуждении и регулировании работы сердца, а также выполняют защитную роль, влияя на процесс свертывания крови. Уменьшение содержания ионов Ca^{2+} в плазме крови приводит к развитию тетании.

Поэтому препараты, содержащие кальций, находят широкое применение. Среди них важное место занимает хлорид кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Этот препарат особенно эффективен при аллергических, кожных заболеваниях, воспалительных процессах, а также как кровоостанавливающее средство при различных кровотечениях.

Из щелочно-земельных металлов применяется в качестве рентгеноконтрастного средства и соединения бария BaSO_4 .

Резюме

Хотя элементы бериллий, магний и щелочно-земельные металлы и расположены в одной группе, между ними имеются существенные отличия. Бериллий является амфотерным элементом и характеризуется более высокой энергией ионизации, чем остальные элементы данной группы. Магний занимает промежуточное положение между бериллием и щелочно-земельными металлами и характеризуется более высокой поляризующей способностью. Остальные четыре элемента Ca, Sr, Ba, Ra благодаря совокупности близких физических и химических характеристик образуют тесную, родственную группу щелочно-земельных металлов.

Все элементы данной группы имеют конфигурацию наружной электронной оболочки ns^1 , а предвнешней — $(n-1)s^2(n-1)p^6$, кроме бериллия, у которого предвнешняя оболочка соответствует гелиевой.

В химическом отношении они характеризуются очень высокой активностью, которая усиливается от бериллия к радю. Об этом также свидетельствуют значения электроотрицательностей атомов этих элементов.

Оксид бериллия характеризуетс амфотерными свойствами, а остальных элементов — типичными основными свойствами.

Наболее изучена биологическая роль магния и кальция, ввиду того что катионы этих металлов попарно с катионами калия и натрия влияют на электролитный баланс клеток организма. Так, при дефиците магния развиваются тяжелые нарушения системного кровообращения вплоть до возникновения инфарктов и инсультов. Избыток кальция приводит к нарушению сердечного ритма, что сопровождается развитием аритмий. Кальций также является обязательным компонентом костной ткани и вместе с другими элементами обуславливает прочность костей.

Вопросы и задания

1. Назовите особенности электронного строения s-элементов 2-й группы.
2. Как изменяются металлические свойства s-элементов 2-й группы? Какие металлы этой группы называют щелочно-земельными?
3. Какова биологическая роль магния? Какие изменения в организме вызывает недостаток иона Mg^{2+} ?
4. Какие вещества называются изоморфными?
5. Что такое жесткость воды? Какие существуют способы ее устранения?

Глава 5

ЭЛЕМЕНТЫ 3–5-Й ГРУПП

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение d -элементов в периодической системе и особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек;
- на основе электронного строения валентного слоя подразделение d -элементов на переходные и непереходные;
- биологическую роль и применение элементов 3–5-й групп в медицине и фармации;

уметь

- охарактеризовать особенности строения атомов элементов d -блока;
- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 3–5-й групп;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 3–5-й групп.
-

5.1. Общая характеристика d -элементов

Внутри больших периодов между s - и p -элементами располагаются d -элементы, которые, за исключением Zn, Cd и Hg, называются **переходными**. Характерной особенностью этих элементов с точки зрения строения атома является то, что с увеличением заряда ядра у них заполняются не внешние s - и p -подуровни, а d -подуровни предвнешнего слоя. Внешние оболочки этих элементов содержат по одному или два электрона. Следовательно, валентные электроны d -элементов располагаются на внешнем и предвнешнем уровнях. Такая особенность строения атомов d -элементов определяет ряд их общих свойств.

Первым и самым легким из d -элементов является скандий, имеющий конфигурацию¹ $3d^14s^2$. Восемь последующих элементов с $Z = 22–29$ (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) образуют первый переходный ряд. Кроме Cu и Co все элементы первого переходного ряда имеют либо в основном состоянии, либо в образуемых ими ионах недостроенные $3d$ -подуровни. Цинк, который завершает d -элементы четвертого периода, имеет конфигурацию $3d^{10}4s^2$ и в отличие от остальных образует только ионы со степенью окисления +2, не образуя ионов, в которых был бы ионизирован $3d$ -подуровень.

Следующий переходный ряд начинается с иттрия ($4d^15s^2$) и заканчивается серебром (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag). Здесь, как и в предыдущем

¹ Здесь и далее для элементов d -семейства будут приводиться электронные конфигурации внешних и предвнешних оболочек.

ряду, элементы (кроме X и Ag) имеют частично заполненный $4d$ -подуровень. Они составляют второй переходный ряд.

Третий переходный ряд начинается с лантана ($Z = 57$) и включает Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au и Hg. Каждый из этих элементов имеет частично заполненный $5d$ -подуровень как в основном состоянии, так и в различных степенях окисления.

Элементы с $Z = 58 \div 71$ (лантаноиды) и $Z = 90 \div 103$ (актиноиды) относятся к f -семейству.

Между элементами d -семейства, лантаноидами и актиноидами имеются существенные различия, выражающиеся прежде всего в том, что частично заполняемые $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -орбитали выходят далеко за пределы данной оболочки атомов или ионов. Такая особенность предвнешних d -орбиталей приводит к тому, что между электронами, заселяющими эти орбитали, и окружением данного атома или иона существует значительное взаимное влияние. Именно этим можно объяснить многие свойства ионов, образованных d -элементами.

Все элементы d -семейства являются металлами, характеризующимися высокими прочностью, теплопроводностью и электрической проводимостью. Они образуют сплавы между собой и другими металлами. Большинство из них в химическом отношении активны, хотя среди них встречаются и такие, которые имеют низкие электродные потенциалы (благородные металлы).

Большинство атомов d -элементов образует ионы с переменными степенями окисления, для которых значение низшей степени $+2$ наиболее характерно. Высшая же степень окисления, как правило, соответствует номеру группы, где расположен элемент. Другой характерной особенностью является то, что с увеличением заряда ядра у d -элементов значение устойчивой степени окисления возрастает, что не наблюдалось у s - и p -элементов. Способность проявлять различные степени окисления обуславливает окислительно-восстановительные свойства d -элементов, а также изменения кислотно-основных функций их оксидов и гидроксидов. Ионы d -элементов почти во всех степенях окисления окрашены. Их соединения характеризуются парамагнитными свойствами.

У элементов, расположенных в верхней части групп, возможны устойчивые соединения в нескольких степенях окисления, а у элементов, расположенных в нижней части групп, наиболее устойчивы соединения, в которых степень окисления максимальна.

За небольшим исключением, d -элементы имеют отрицательное значение электродного потенциала, поэтому взаимодействуют с кислотами с выделением водорода. d -Элементы с положительным значением электродного потенциала окисляются азотной кислотой, а в некоторых случаях — царской водкой (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3).

Соединения d -элементов относятся к координационным, среди которых характерны разнообразные комплексные соединения.

В периодах с увеличением заряда ядра способность к комплексообразованию возрастает, поэтому максимальное число этих соединений приходится на элементы групп железа, кобальта и никеля. В 11-й и 12-й группах

эта способность несколько снижается. Для *d*-элементов наиболее характерны координационные числа 4 и 6, хотя проявляются числа 2, 3, 5, 7 и 8. В качестве лигандов могут быть нейтральные молекулы — H₂O, CO, NH₃, NO, а также анионы — OH⁻, NO₂⁻, Hal⁻, NO₃⁻, CN⁻, SCN⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ и др. С органическими лигандами *d*-элементы образуют хелатные комплексы.

5.2. Элементы 3-й группы

Скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac являются элементами 3-й группы и составляют так называемую группу скандия.

Историческая справка

Впервые свойства элемента с порядковым номером 21 предсказал Д. И. Менделеев в 1871 г., обозначив его как «экабор». Лишь в 1879 г. швед Л. Нильсон обнаружил элемент, предсказанный Д. И. Менделеевым. В честь Скандинавии экабор получил название скандий.

В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин в минерале иттербите обнаружил оксид иттрия. Первый металлический иттрий был получен в 1828 г. Ф. Вёлером.

Лантан был открыт в 1826 г. шведским химиком К. Мозандером при изучении цериевой земли.

В хронологической таблице открытий элементов актиний стоит сразу после полония и радия. В октябре 1899 г. об этом элементе впервые сообщил французский химик А. Дебьерн, занимавшийся исследованием урановой смолки и показавший, что в ней помимо радия и полония есть еще один элемент, характеризующийся очень слабым излучением. Год спустя Ф. Гизель получил первый препарат актиния.

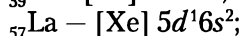
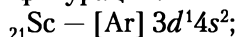
Основные константы скандия и его аналогов приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Физические константы элементов 3-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me ³⁺ , нм	Энергия ионизации Me ⁰ → Me ⁺ , эВ	Плотность, г/см ³
Sc	44,956	0,164	0,083	6,56	3,04
Y	88,905	0,181	0,093	6,38	4,34
La	138,91	0,188	0,104	5,57	6,18
Ac	[227]	0,203	0,111	5,10	10,06

Атомы элементов подгруппы скандия имеют следующие электронные конфигурации:

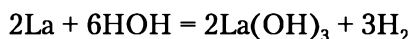


Элементы группы скандия, каждый в своем периоде, являются первыми *d*-элементами, т.е. у них начинает заполняться *d*-подуровень предвнешней оболочки. Из-за наличия одного электрона на *d*-орбитали конфигурация *nd¹ns²* является малоустойчивой, что сказывается на всех свойствах элементов группы. Так, в отличие от остальных *d*-элементов, рассматриваемые

элементы в своих соединениях проявляют только одну постоянную степень окисления +3, а координационные числа, наоборот, непостоянны: при переходе от Sc к La типичное координационное число 6 для скандия увеличивается до 8 у Y и 9 — у La. От скандия к актинию увеличиваются радиусы нейтральных атомов и ионов, а значения ионизационных потенциалов уменьшаются. От скандия к актинию усиливаются металлические свойства. Так, скандий по свойствам соединений напоминает алюминий, являясь амфотерным элементом. Аналоги же скандия по своим свойствам напоминают щелочно-земельные металлы.

Свойства элементов 3-й группы. В виде простых веществ рассматриваемые элементы представляют собой металлы серебристо-белого цвета. Для каждого из них, кроме актиния, характерны по два кристаллических видоизменения, отличающихся типами решеток, их параметрами и плотностью.

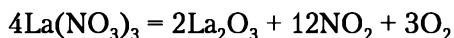
По своей химической активности элементы группы скандия уступают только щелочным и щелочно-земельным элементам. По значениям электродных потенциалов они стоят далеко впереди водорода. Так, лантан уже на холоде медленно взаимодействует с водой:



Скандий с водой не реагирует из-за пассивации. Все металлы подгруппы скандия активно взаимодействуют с разбавленными кислотами, восстанавливая водород. Разбавленная HNO_3 в присутствии этих металлов восстанавливается до NH_4NO_3 :



Элементы группы скандия образуют оксиды Me_2O_3 , которые получают термическим разложением нитратов, карбонатов и оксалатов:



Оксиды тугоплавки и имеют высокие энтальпии образования (от –1650 до 2000 кДж/моль). Оксидам элементов подгруппы скандия соответствуют гидроксиды Me(OH)_3 , которые могут быть получены косвенно, исходя из солей. Они обладают очень малой растворимостью в воде.

Основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются от Sc к Ac; у Sc(OH)_3 проявляются слабые амфотерные свойства. В этом же направлении усиливается растворимость гидроксидов. Оксиды и гидроксиды элементов группы скандия легко взаимодействуют с кислотами, образуя соответствующие соли. Амфотерные Sc_2O_3 и Sc(OH)_3 могут при сплавлении с основными оксидами или щелочами образовывать соли — оксооскандинаты MeScO_2 .

В ряду галогенидов ScHal_3 — YHal_3 — LaHal_3 — AcHal_3 наблюдается усиление основных свойств. Из этого ряда веществ только ScF_3 способен к образованию комплексных галогенид-анионов — фтороскандинатов $\text{Me}_3[\text{ScF}_6]$ в растворе, а аналогичные соединения иттрия можно получить лишь при сплавлении YF_3 с фторидами наиболее типичных металлов — Rb, Cs, частично калия: $\text{Cs}_3[\text{YF}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{YF}_6]$. Элементы группы скандия образуют двойные соли типа $\text{Me}[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_2[\text{Э}(\text{NO}_3)_5]$. Скандий образует легко гидролизующийся аква-ион $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Аква-ионы иттрия и лантана характеризуются более высокими координационными числами.

5.3. Элементы 4-й группы

К элементам 4-й группы относятся титан Ti, цирконий Zr, гафний Hf и резерфордий Rf, являющиеся полными электронными аналогами и составляющие группу титана.

Историческая справка

Впервые об элементе с порядковым номером 22 было сообщено в 1791 г. английским химиком У. Грегором. Четыре года спустя М. Клапрот обнаружил новый элемент в минерале рутиле. Однако ни тому ни другому получить элементарный титан не удалось, а выделенный ими порошок оказался оксидом TiO_2 . Лишь в 1875 г. Д. К. Кирилловым был получен металлический титан.

В 1789 г. Клапрот впервые получил оксид циркония, а спустя 35 лет Й. Я. Берцелиусу удалось получить металлический цирконий.

Гафний был открыт в 1923 г. Д. Хевеши и Д. Костером в минерале цирконе.

Элемент с порядковым номером 104 синтезирован в США и назван в честь выдающегося физика Э. Резерфорда резерфордием Rf.

Отличаясь в строении атомов числом внутренних электронных оболочек, элементы группы титана характеризуются одинаковой электронной конфигурацией nd^2ns^2 :

$^{22}Ti - [Ar] 3d^24s^2$;

$^{40}Zr - [Kr] 4d^25s^2$;

$^{72}Hf - [Xe] 4f^{14}5d^26s^2$;

$^{104}Rf - [Rn] 5f^{14}6d^27s^2$.

Основные константы титана и его аналогов приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Физические константы элементов 4-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{4+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³
Ti	47,90	0,146	0,064	6,82	4,50
Zr	91,22	0,160	0,082	6,84	6,45
Hf	178,4	0,157	0,082	7,5	13,1
Rf*	[261]	0,160	0,078	—	18

* Данные для Rf теоретически расчетные.

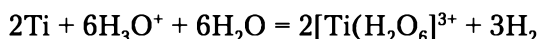
Данные табл. 15.2, характеризующие элементы группы титана, показывают, что при переходе от Ti к цирконию увеличиваются атомный и ионный радиусы, а у Zr, Hf и Rf эти величины одинаковые или очень близкие, что объясняется лантаноидным сжатием. С ростом заряда ядра устойчивая степень окисления повышается: для титана и его аналогов наиболее характерна степень окисления +4, хотя для титана известны и соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3 (TiO , Ti_2O_3 , TiF_2 , TiF_3). Для циркония и гафния степень окисления наиболее устойчивая.

Элементы группы титана проявляют координационные числа 4 и 6 (титан) и 7 и 8 (цирконий и гафний).

Свойства элементов 4-й группы. В виде простых веществ титан, цирконий и гафний представляют собой серебристо-белые металлы. Все они ту-

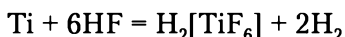
гоплавки и существуют в двух полиморфных модификациях — α и β . При низких температурах преобладает α -модификация, имеющая гексагональную решетку, а при высоких температурах существует β -модификация, характеризующаяся кубической объемно-центрированной решеткой.

В обычных условиях Ti, Zr и Hf из-за наличия защитной пленки оксида на поверхности устойчивы к воздействию коррозирующих реагентов, однако при нагревании их активность значительно повышается и уже при температуре красного каления они сгорают с образованием оксидов MeO_2 . Взаимодействие с галогенами также протекает при нагревании до $150\text{--}400^\circ\text{C}$ и сопровождается образованием галогенидов MeHal_4 . При 800°C они активно реагируют с азотом с образованием нитридов ЭН. Титан при нагревании растворяется в HCl, и в среде H_2O образуются аквакомплексы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

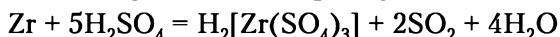
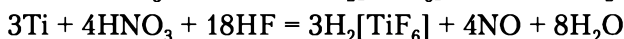
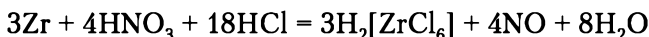


На цирконий и гафний концентрированная HCl существенно не действует.

Безводный жидкий HF образует на поверхности металлов плотную пленку MeF_4 , предохраняющую металл от дальнейшего окисления. Газообразный HF действует на Ti, Zr и Hf при нагревании с образованием MeF_4 . Водные растворы плавиковой кислоты являются наиболее активными растворителями металлов. Так, мелкораздробленные Ti, Zr и Hf легко взаимодействуют с образованием комплексных анионов $[\text{MeF}_6]^{2-}$:



Титан, цирконий и гафний растворяются в царской водке, а также в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$ и концентрированной H_2SO_4 при нагревании:



Металлы подгруппы титана устойчивы к растворам щелочей. Для соединений титана наиболее характерны следующие типы пространственных структур:

Ti(II) — октаэдрическая Ti(III) — октаэдрическая	В большинстве соединений и в растворе
Ti(IV) — тетраэдрическая: TiCl_4 ; октаэдрическая: TiO_2 и комплексы Ti(IV)	

Существенные отличия циркония и гафния от титана заключаются в следующем:

а) наиболее распространенными для Zr и Hf являются соединения со степенью окисления +4; существует несколько соединений со степенью окисления ниже +4;

б) ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} обладают высоким зарядом; у них нет частично заполненной d -оболочки, обуславливающей преимущества какой-либо одной пространственной структуры. В связи с этим в комплексных соединениях координационные числа 7 и 8 для них более характерны, чем 6;

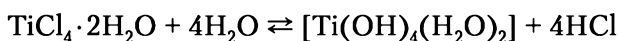
в) несмотря на то что для Zr известна степень окисления +3 (например, в галогенидах), все же эта степень окисления встречается реже, чем у титана.

Из оксидов подгруппы титана наиболее устойчивы оксиды MeO_2 , обладающие амфотерными свойствами с преобладанием основных, усиливающихся в ряду $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$. В этом же направлении ослабевают окислительные свойства, слабо выраженные у TiO_2 . Оксиды MeO_2 имеют координационные кристаллические решетки и в химическом отношении инертны. Вода, разбавленные кислоты (кроме HF) и щелочи на них не действуют. С кислотами взаимодействие может произойти только при длительном нагревании, а со щелочами — лишь при сплавлении.

Гидроксиды Me(IV) представляют собой студенистые осадки переменного состава $\text{MeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что зависит от условий получения. Так, в свежем виде гидроксиды характеризуются большим числом OH -групп, которые при старении постепенно замещаются на оксоловые группы. Свежие гидроксиды более реакционноспособны, чем состарившиеся осадки.

Гидроксид титана обладает амфотерными свойствами и поэтому растворяется в концентрированных щелочах. Гидроксиды циркония и гафния со щелочами практически не взаимодействуют; основные свойства гидроксидов усиливаются в ряду $\text{Ti(OH)}_4 - \text{Zr(OH)}_4 - \text{Hf(OH)}_4$.

Из-за большого заряда гидратированные ионы Ti^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} в растворах существовать не могут, чем и объясняется легкая гидролизуемость растворимых солей этих металлов. Процесс гидролиза сопровождается вначале координационным насыщением, например TiCl_4 до $\text{TiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с последующим отщеплением HCl :



Затем образуются полимерные оловые и оксоловые комплексы (рис. 5.1).

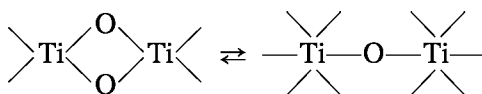
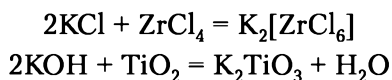


Рис. 5.1. Полимерные оловые и оксоловые комплексы титана

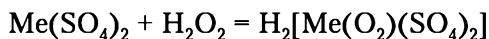
С течением времени происходит дальнейшая полимеризация, поэтому полиядерные комплексы образуют коллоидные частицы.

Если в растворе имеются анионы, то в многоядерных комплексах молекулы H_2O и OH -группы могут замещаться на эти анионы и образовывать оксо- или гидроксо-соли, например $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому вместо дискретного иона обычно образуются цепочки или кольца $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O})_x$.

Растворы, полученные растворением металла или его гидроксида в плавиковой кислоте, содержат анионные комплексы типа $[\text{MeF}_6]^{2-}$, которые способны образовывать кристаллические соли. Из растворов TiCl_4 , насыщенных HCl , можно получить соли анионного комплекса $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. Остальные анионные комплексы могут быть получены сплавлением соответствующих соединений:



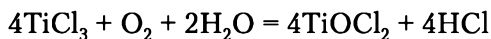
Одна из наиболее характерных реакций водных растворов солей титана и циркония — образование пероксокомплексов в присутствии H_2O_2 :



Пероксокомплексы титана имеют интенсивную оранжевую окраску, что и используется в аналитической химии для обнаружения Ti(IV) .

Соединения Ti(III) обычно получают осторожным восстановлением соединений Ti(IV) . Титан образует оксид Ti_2O_3 , который при взаимодействии с водными растворами кислот образует аквакомплексы типа $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

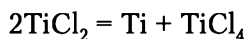
Растворы Ti(III) являются мягкими восстановителями:



Для них характерны и реакции диспропорционирования:



TiCl_2 , будучи сильным восстановителем, далее диспропорционирует:



Химия соединений Zr^{3+} и Hf^{3+} изучена очень слабо.

5.4. Элементы 5-й группы

В 5-ю группу включены элементы ванадий V, ниобий Nb, тантал Ta и дубний Db.

Историческая справка

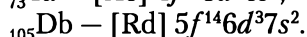
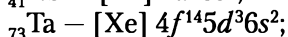
Элемент с порядковым номером 23 впервые был выделен и описан Г. Сефстромом, который и дал ему название ванадий.

Оксид элемента с порядковым номером 41 впервые выделил английский ученый Ч. Хатчет в 1801 г. В 1866 г. швед К. В. Бломстранд получил первый металлический ниобий.

Оксид тантала открыл в 1802 г. шведский химик А. Экеберг.

Элемент с порядковым номером 105 получен искусственно и назван дубнием Db в честь российского центра по исследованиям в области ядерной физики, наукограда Дубна. Продолжительность жизни изотопа $^{256}_{105}\text{Db}$ равна 20–30 с.

Эти элементы составляют группу ванадия и характеризуются конфигурацией nd^3ns^2 у ванадия и тантала и d^4s^1 у ниобия:



Здесь, как и в предыдущей группе, с увеличением заряда ядра радиусы нейтральных атомов и ионов увеличиваются от ванадия к ниобию, а у ниобия и тантала они практически одинаковы, что объясняется лантаноидным сжатием. По этой причине ниобий и тантал по свойствам ближе друг к другу, чем к ванадию (табл. 5.3).

Ванадий в своих соединениях может проявлять степени окисления +2, +3, +4 и +5, а ниобий и тантал, как и подобает элементам второго и третьего d -рядов, проявляют более устойчивую для них степень окисления +5. Для ванадия и его аналогов характерны координационные числа 4, 5, 6, 7 и 8, причем 7 и 8 более характерны для Nb и Ta.

Физические константы ванадия и его аналогов

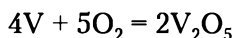
Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{5+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³
V	50,942	0,134	0,059	6,74	6,11
Nb	92,906	0,146	0,066	6,88	8,58
Ta	180,947	0,146	0,066	7,88	16,69

Свойства элементов 5-й группы. В виде простых веществ это металлы серого цвета, характеризующиеся высокими температурами плавления и большой механической прочностью. Все они образуют объемно-центрированную кубическую решетку.

Механические свойства V, Nb и Ta очень сильно зависят от их чистоты, поскольку незначительные примеси O, H, N и C сильно ухудшают пластичность, повышая твердость металлов.

В химическом отношении рассматриваемые металлы проявляют высокую стойкость в обычных условиях, поскольку поверхность металлов покрыта плотной защитной пленкой оксида, предохраняющей металл от дальнейшего разрушения.

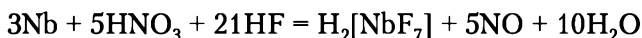
Взаимодействие с кислородом у этих металлов протекает при повышенных температурах:



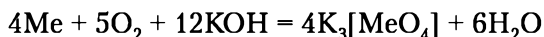
С газообразным HCl ванадий реагирует при температуре выше 300°C, образуя низшие хлориды. На холоде ванадий растворяется лишь в царской водке и концентрированной HF, а при нагревании — в HNO₃ и концентрированной H₂SO₄:



Ниобий и тантал растворяются только в плавиковой кислоте или в смеси ее с HNO₃. В этих реакциях образуются анионные фторокомплексы(V):



Аналогично протекает реакция образования H₂TaF₇. При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей V, Nb и Ta образуют анионные оксокомплексы, в которых металлы находятся в степени окисления +5:



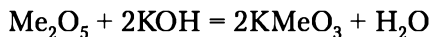
Элементы 5-й группы образуют многочисленные соединения.

Гидриды представляют собой твердые растворы с переменным составом. Они устойчивы и не взаимодействуют с H₂O и разбавленными кислотами.

Для ванадия, ниобия и тантала наиболее характерны оксиды Me₂O₅, хотя ванадий образует и устойчивые оксиды VO и V₂O₃. Оксид V₂O₅ — вещество кирпично-красного цвета, а Nb₂O₅ и Ta₂O₅ — тяжелые белые порошки. В ряду оксидов V₂O₅ — Nb₂O₅ — Ta₂O₅ устойчивость возрастает. В этом же направлении основные свойства оксидов усиливаются, а кислотные ослабевают. Несмотря на очень плохую растворимость, насыщенные растворы

V_2O_5 имеют явно кислую реакцию. V_2O_5 легко растворяется в щелочах, а в кислотах — при очень длительном нагревании.

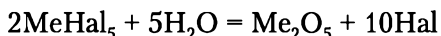
Nb_2O_5 и Ta_2O_5 химически весьма неактивны, в воде и кислотах не растворяются, а со щелочами реагируют лишь при сплавлении:



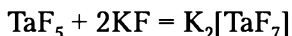
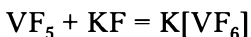
В реакциях со щелочами образуются соответственно оксованадаты(V), оксониобаты(V) и оксотанталаты(V), которые могут быть выделены в кристаллическом состоянии и в своем большинстве представляют собой полимерные соединения. Из оксооселей в воде растворимы лишь соединения *s*-элементов I группы и NH_4^+ .

При действии кислот на оксованадаты можно получить гидратированный полимерный оксид $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Высшие галогениды, отвечающие формуле $MeHal_5$, являются кислотными соединениями и легко гидролизуются с образованием аморфных осадков гидратированных оксидов:



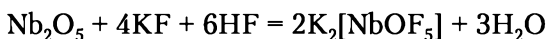
Кроме того, они взаимодействуют с соответствующими основными галогенидами с образованием анионных комплексов:



Элементы 5-й группы ванадия образуют оксогалогениды $MeONa_3$, которые в присутствии H_2O гидролизуются:



а также взаимодействуют с основными галогенидами, образуя анионные комплексы $[VOF_5]^{2-}$, а для Nb и Ta, кроме этого типа, еще и $[NbOF_5]^{2-}$, $[TaOF_6]^{3-}$ и $[NbOCl_4]^{-}$:



Все элементы группы ванадия относятся к примесным элементам, биологическая роль которых изучена недостаточно, однако в последние годы было установлено, что ряд неорганических солей ванадия способны понижать содержание сахара, имитируя тем самым эффекты инсулина. Применение ванадийсодержащих соединений больными диабетом I типа позволяет снижать дозу вводимого инсулина, а возможно, и отказаться от него.

5.5. О лантаноидах и актиноидах

В 3-й группе лантан La и актиний Ac дают название семействам элементов лантаноидов и актиноидов, хотя сами не являются представителями этих семейств.

Так, за лантаном ($Z = 57$) в шестом периоде следуют 14 элементов с порядковыми номерами 58—71, у которых происходит заполнение 4*f*-подуровня постепенным добавлением электронов к его конфигурации (от f^1 у Ce до f^{14} у Lu), следовательно, все лантаноиды, как и актиноиды, принад-

лежат к f -элементам. Внутри семейства лантаноидов все 14 элементов (от Ce до Lu) имеют очень близкие физические и химические свойства. По мере перехода от лантана к лютецию возрастает влияние заряда ядра на каждый $4f$ -электрон, что, в свою очередь, вызывает уменьшение радиусов атомов или ионов. Это явление называется **лантаноидным сжатием**. Подтверждением этому служат одинаковые радиусы атомов и ионов Zr и Hf, Nb и Ta.

Все лантаноиды являются сильно электроположительными металлами, потенциалы которых для системы Me^{3+}/Me изменяются от $-2,25$ В (Lu) до $-2,52$ В (La). Большинство лантаноидов образуют ионы Me^{3+} , хотя для некоторых известны Me^{2+} и Me^{4+} . Ионы, имеющие неспаренные электроны, окрашены и парамагнитны. Все ионы Me^{3+} , как правило, имеют координационные числа больше, а именно, 7, 8 и 9.

Семейство актиноидов включает элементы с порядковыми номерами от 90 по 103. Название этого семейства не совсем удачно, ибо актиний подобен лантану, а актиноиды отличаются от него. Так, Th, Pa и в меньшей степени U являются гомологами своих предшественников по группам, т.е. Hf, Ta и W. Начиная с америция сходство последующих элементов с лантаноидами усиливается. В ряду актиноидов наблюдается **актиноидное сжатие**, подобное лантаноидному. В отличие от лантаноидов актиноиды проявляют значительно большее число степеней окисления, что частично обусловлено энергетической близостью $5f$ -, $6d$ - и $7s$ -подуровней.

Резюме

Элементы 3–5-й групп относятся к d -переходным и располагаются в 4–7-м периодах. Характерно, что внутри периода с увеличением порядкового номера слева направо заполняется предвнешний d -подуровень. В 3-й группе лантан и актиний образуют соответственно семейства лантаноидов (Ce – Lu) и актиноидов (Th – Lr), у этих элементов застраивается f -подуровень $(n - 2)$ -го электронного слоя.

В связи с тем что элементы 3–5-й групп по содержанию в организме относятся к ультрамикроэлементам, их биологическая роль изучена недостаточно; имеются разрозненные данные о попытках исследования влияния комплексных соединений ванадия на течение сахарного диабета.

Вопросы и задания

1. Где располагаются элементы d -семейства в периодической системе Д. И. Менделеева?
2. Объясните способность d -элементов вступать в реакции комплексообразования.
3. Назовите особенности конструкции 3-й группы периодической системы Д. И. Менделеева.
4. Какие элементы называют лантаноидами и актиноидами?
5. Какие степени окисления могут проявлять d -элементы 4-й группы?

Глава 6

ЭЛЕМЕНТЫ 6-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 6-й группы;
- почему у хрома и молибдена имеет место «провал» электрона;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов хрома, молибдена и вольфрама;

• окислительно-восстановительные свойства соединений хрома;

• биологическую роль и применение элементов 6-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 6-й группы;

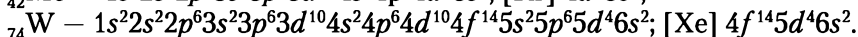
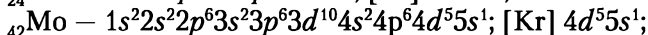
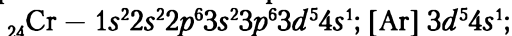
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 6-й группы.

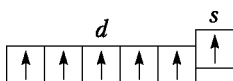
6.1. Общая характеристика

Элементы хром Cr, молибден Mo, вольфрам W входят в 6-ю группу (группу хрома), сюда же относится элемент с порядковым номером 106 — сиборгий Sg, полученный искусственно в 1974 г. Его период полураспада — 7 мс — чрезвычайно малый промежуток времени для того, чтобы иметь возможность исследовать химию данного элемента. Однако на основании уже имеющихся данных можно считать, что 106-й элемент будет аналогом вольфрама.

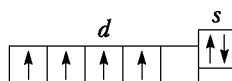
В атомах этих элементов происходит заполнение *d*-подуровня предвнешнего уровня 1—10 электронами. На внешнем уровне у этих атомов содержится 1 или 2 электрона:



У атомов этих элементов *d*-подуровень предвнешнего уровня не заполнен: у хрома и молибдена содержится по пять электронов, а у вольфрама — четыре электрона. На наружной оболочке у хрома и молибдена вследствие «провала» электрона с внешнего уровня на *d*-подуровень предвнешнего уровня содержится один электрон, а у вольфрама — два электрона:



Электронная структура
d-подуровня предвнешнего уровня
и *s*-подуровня внешнего уровня
атомов хрома и молибдена



Электронная структура
d-подуровня предвнешнего уровня
и *s*-подуровня внешнего уровня
атома вольфрама

В нормальном, невозбужденном, состоянии максимальная ковалентность хрома и молибдена равна 6 (шесть неспаренных электронов внешнего и предвнешнего уровней), в то время как у вольфрама она равна 4. В возбужденном состоянии у вольфрама число неспаренных электронов тоже 6, следовательно, их максимальная степень окисления в соединениях с кислородом равна +6. Эти элементы проявляют переменную степень окисления: хром — +1, +2, +3, +4, +5, +6, молибден и вольфрам — +2, +3, +4, +6. Соединения, в которых элементы проявляют степень окисления +2, +3, +6 для хрома и +6 для молибдена и вольфрама, наиболее устойчивы.

Металлические атомные радиусы увеличиваются от хрома к вольфраму, однако значения ионизационных потенциалов не уменьшаются, а, наоборот, увеличиваются (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Важнейшие константы для элементов 6-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{6+} , нм	Энергия ионизации $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	Плотность, г/см ³	$T_{пл}$, °C
Cr	51,996	0,127	0,052	6,77	7,2	1890
Mo	95,94	0,137	0,065	7,10	10,2	2621
W	183,8	0,140	0,065	7,98	19,3	3390

Вольфрам располагается в периодической системе элементов после лантаноидов, и его атом испытывает влияние лантаноидного сжатия, ведущего к уменьшению радиуса. Поэтому у W значения атомного и ионного радиусов близки к таковым молибдена, чем и объясняется большее сходство молибдена и вольфрама по свойствам по сравнению с хромом.

Для комплексных соединений хрома, молибдена и вольфрама наиболее типичны координационные числа 4 и 6, хотя в некоторых случаях для Mo и W координационное число равно 8. Элементы группы хрома образуют как катионные, так и анионные комплексы. Высшим степеням окисления элементов соответствуют анионные комплексы, а низшим степеням окисления — катионные.

В виде простых веществ Cr, Mo и W представляют собой серовато-белые блестящие металлы и характеризуются объемно-центрированной кристаллической решеткой, что обуславливает высокую устойчивость к нагреванию. Все три металла тугоплавки, причем температуры плавления возрастают от Cr к W. Объясняется это усилением в металлическом кристалле ковалентной связи, возникающей за счет *d*-электронов.

Биологическая роль элементов 6-й группы. Хром относится к биогенным примесным элементам и с этой точки зрения изучен еще недостаточно. Для диагностики злокачественных заболеваний крови и желудочно-кишечного тракта применяется радиоизотоп $^{51}_{24}Cr$ в виде соли Na_2CrO_4 . В лечебных целях соединения хрома из-за высокой токсичности в настоящее время не используются.

Биологическая роль молибдена заключается в том, что он входит в состав ферментов, являющихся катализаторами окислительно-восстановительных процессов в организме (ксантиноксидазы, редуктазы и др.) Как ле-

карстовые препараты, соединения молибдена в медицинской практике не применяются, а в фармации используются в количественном анализе фосфорной кислоты и ее солей.

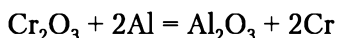
6.2. Хром

Историческая справка

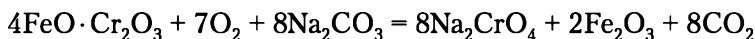
Минерал, содержащий хром, был открыт в 1766 г. И. Г. Леманом и назван «сибирским красным свинцом». В настоящее время этот минерал известен под названием крокоит $PbCrO_4$. В 1797 г. французский химик Л. Воклен выделил металлический хром.

Содержание хрома в земной коре составляет около $8 \cdot 10^{-3}\%$ от общего числа атомов. Важнейшим минералом, служащим сырьем для получения хрома, является хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$.

Металлический хром получают восстановлением его из оксида с помощью алюминия (алюминотермия):



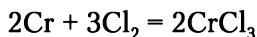
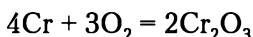
С этой целью используют хромистый железняк. Вначале его сплавляют с содой в присутствии кислорода, и далее образующий хромат натрия восстанавливают углеродом до оксида хрома:



Свойства хрома и его соединений. Хром — белый, с сероватым оттенком блестящий металл, имеющий большую твердость и упругость. При комнатной температуре стоек к воде и воздуху.

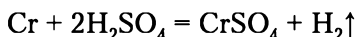
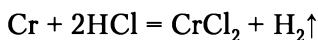
В химическом отношении хром как металл является восстановителем. В зависимости от условий реакции он может проявлять переменную степень окисления; устойчивыми являются состояния +2, +3, +6.

При нормальных условиях хром устойчив к кислороду, взаимодействие с которым протекает лишь при нагревании. В этих же условиях хром реагирует и с хлором, серой, азотом, кремнием. Например:



Обычно на поверхности хрома содержится плотный слой оксида Cr_2O_3 , защищающий металл от дальнейшего окисления. Такая пассивированная поверхность и является причиной того, что при обычных температурах не происходит взаимодействия хрома с азотной кислотой и царской водкой.

С разбавленными соляной и серной кислотами хром реагирует с выделением водорода и образованием солей $Cr(II)$, которые, быстро окисляясь, переходят в соли $Cr(III)$:

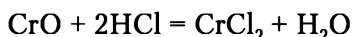


Соединения хрома чаще всего имеют следующее пространственное строение:

Cr(II) — d^4 -конфигурация Cr(III) — d^3 -конфигурация	Октаэдрические структуры: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
Cr(IV) — d^2 -конфигурация	Тетраэдрические структуры; характерны для соединений, где Cr(IV) связан с органическими радикалами
Cr(V) — d^1 -конфигурация Cr(VI) — d^0 -конфигурация	Тетраэдрические структуры: CrO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CrO_3

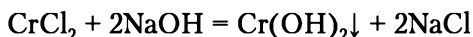
С кислородом хром образует ряд оксидов, которые в зависимости от степени окисления металла проявляют основные, амфотерные или кислотные свойства.

Оксид хрома(II) CrO обладает основными свойствами. При взаимодействии с HCl образует CrCl_2 .



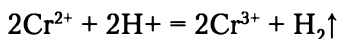
Под действием водорода CrO восстанавливается до металлического хрома, при нагревании под действием кислорода воздуха переходит в Cr_2O_3 .

Оксиду CrO соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$, образующийся из CrCl_2 :



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ — вещество желтого цвета. Имеет основной характер и в реакциях с кислотами образует соответствующие соли Cr(II).

Ион Cr^{2+} является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснять водород из воды:



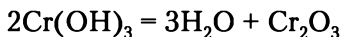
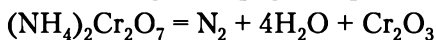
Кислородом воздуха Cr(II) легко окисляется, поэтому раствор CrCl_3 , например, можно применять для поглощения кислорода:



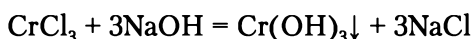
Водные растворы соединений Cr(II) имеют голубой цвет.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 относится к амфотерным оксидам.

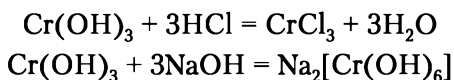
Его получают прокаливанием оксида хрома(VI), или разложением дихромата аммония, или термическим разложением гидроксида хрома(III):



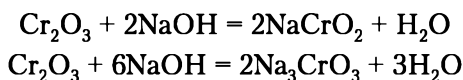
Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получается при действии щелочей на соли хрома; при этом $\text{Cr}(\text{OH})_3$ выделяется в виде осадка синевато-серого цвета:



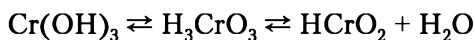
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами. Подобно гидроксиду алюминия $\text{Cr}(\text{OH})_3$ взаимодействует с кислотами с образованием солей Cr(III), а со щелочами — с образованием **хромитов**:



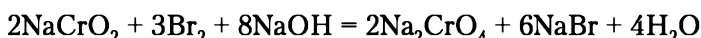
Мета- или ортохромиты, являющиеся солями соответствующих кислот — HCrO_2 (метахромистая) и H_3CrO_3 (ортохромистая), образуются при сплавлении оксида хрома(III) со щелочами или с содой:



Следовательно, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ следует рассматривать как амфотерный гидроксид:

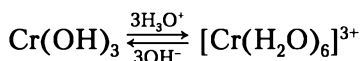


Под действием сильных окислителей в щелочной среде соединения хрома(III) переходят в соединения хрома(VI) — **хроматы**:



Для иона Cr^{3+} характерны многочисленные комплексные соединения, в которых, за редким исключением, проявляется координационное число 6. Основной признак этих комплексных соединений — их кинетическая устойчивость в водных растворах.

Гексааква-ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета входит в состав многих кристаллогидратов: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т.д. Получение этого катионного комплекса можно выразить следующим уравнением:

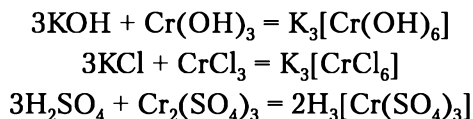


Состав катионных комплексов $\text{Cr}(\text{III})$ может изменяться в зависимости от pH, температуры и концентрации, в связи с чем их окраска изменяется от фиолетовой до зеленой. По мере замещения молекул H_2O в комплексном катионе, например, на хлор могут образоваться различные изомерные формы $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Наиболее многочисленными являются комплексы с аминами в качестве лигандов. Среди них обнаружены соединения со всевозможными типами изомерии. Кроме мооядерных комплексов, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, могут существовать и полиядерные, в которых два и более атомов металла связаны с помощью гидроксильных мостиков.

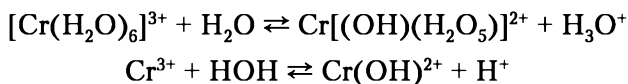
Анионные комплексы — хроматы — разнообразны по своему составу и могут быть получены с помощью следующих реакций:



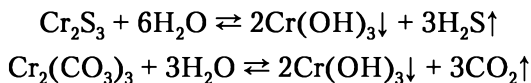
Окраска анионных комплексов зависит от природы лиганда: $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ — изумрудно-зеленого цвета, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ — розово-красного, а $[\text{Cr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ — желтого.

Анионный комплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ образует многочисленные соли — гидроксохроматы, устойчивые в твердом состоянии, а в растворах — лишь в сильнощелочной среде.

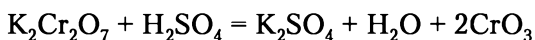
Безводные соединения $\text{Cr}(\text{III})$ по структуре и свойствам отличаются от кристаллогидратов. Так, безводная соль CrCl_3 имеет полимерную слоистую структуру, тогда как $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — островную структуру. CrCl_3 в отличие от $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде растворяется очень медленно. Соединения $\text{Cr}(\text{III})$ в водных растворах обычно гидролизуются, и на первой стадии этого процесса идет образование комплексного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]^{3+}$:



В дальнейшем может происходить полимеризация этих комплексов. Сульфид Cr_2S_3 и карбонат $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ характеризуются еще большей неустойчивостью. Так, Cr_2S_3 и $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ нельзя получить из водного раствора путем обменных реакций, ибо эти соединения вследствие большей растворимости по сравнению с $\text{Cr}(\text{OH})_3$ полностью гидролизуются:

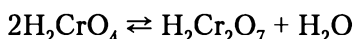


Оксид хрома(VI) CrO_3 представляет собой кристаллическое вещество темно-красного цвета. Он получается действием концентрированной H_2SO_4 на дихроматы:



CrO_3 имеет цепочечную структуру, образованную тетраэдрами CrO_4 .

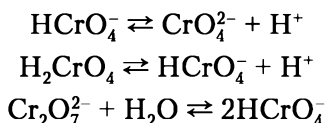
CrO_3 — типичный кислотный оксид. Он легко растворяется в воде с образованием раствора хромовой кислоты H_2CrO_4 и двуххромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, между которыми устанавливается равновесие:



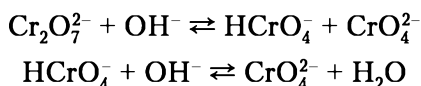
С увеличением разведения равновесие сдвигается в сторону образования H_2CrO_4 .

В щелочных растворах при $\text{pH} > 7$ CrO_3 образует тетраэдрический **хромат-ион** CrO_4^{2-} желтого цвета. В интервале pH от 2 до 6 существуют в равновесии ион HCrO_4^- и оранжево-красный **дихромат-ион** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

При $\text{pH} < 1$ преобладают молекулы H_2CrO_4 . Система равновесных процессов может быть представлена так:

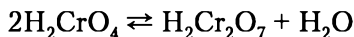


В щелочной среде протекают такие процессы:

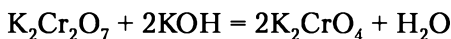


Положение равновесия зависит не только от pH, но и от характера катионов, которые могут образовать нерастворимые хроматы (катионы Ba^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ образуют хроматы).

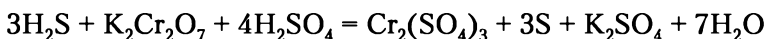
Таким образом, добавление кислот смещает равновесие влево, а прибавление щелочей — вправо:



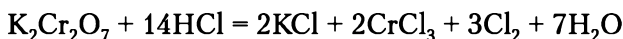
На этом основано получение хроматов из дихроматов, и наоборот:



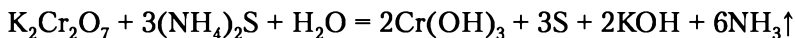
Соединения Cr(VI) являются окислителями. В кислой среде дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ проявляет сильные окислительные свойства, восстанавливаясь до Cr(III):



Высокая окислительная активность Cr(VI) проявляется в реакции взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с концентрированной HCl при нагревании:

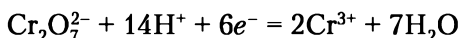


Эта реакция удобна для получения хлора в небольших количествах. При прекращении нагревания прекращается и выделение хлора. Действием очень сильных восстановителей производные Cr(VI) могут быть восстановлены в нейтральной и слабощелочной средах. Например, взаимодействие с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ протекает при нагревании:

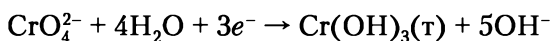


Необходимо отметить, что окислительные свойства Cr(VI) в щелочной среде выражены значительно слабее, чем в кислой. Таким образом, в кислых и щелочных растворах соединения Cr(III) и Cr(VI) существуют в разных формах: в кислой среде преобладают ионы Cr^{3+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной — ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ или CrO_4^{2-} , в связи с чем взаимопревращение соединений Cr(III) в Cr(VI) и наоборот протекает в зависимости от реакции среды:

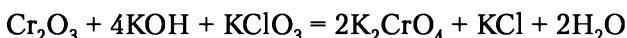
в кислой среде



в щелочной среде



Из этого следует, что в кислой среде выражены окислительные свойства Cr(VI), а в щелочной среде — восстановительные свойства Cr(III):

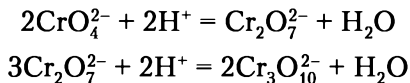


Хромовая кислота H_2CrO_4 значительно слабее дихромовой кислоты. Так, для H_2CrO_4 $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$, а для $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$.

$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — простейший представитель изополикислот хрома, отвечающих общей формуле $n\text{ЭO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (где $n > m$) и известных в виде солей —

полихроматов. Так, кроме оранжево-красных дихроматов ($m = 1, n = 2$) получены темно-красные трихроматы ($m = 1, n = 3$) и коричнево-красные тетрахроматы ($m = 1, n = 4$).

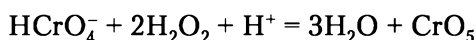
Полихроматы образуются при действии кислот на хроматы:



При действии щелочей на растворы полихроматов происходит обратный процесс с образованием в конечном итоге хроматов.

Больших серий поликислот и полианионов Cr(VI) не образует, что объясняется размерами иона и его тенденцией к образованию кратных связей Cr=O.

Для хрома характерно образование пероксидных соединений при взаимодействии с H_2O_2 :



Кроме синего оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 хром образует соли пероксокислот $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ и H_2CrO_6 следующей структуры (рис. 6.1).

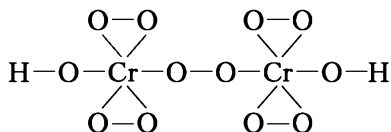


Рис. 6.1. Структура пентапероксодихромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$

Кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ образует соли, окрашенные в синий цвет, а $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ — в красный.

Пероксидные соединения хрома устойчивы в эфирном растворе, в водных растворах они нестойки и легко разлагаются с выделением O_2 и образованием ионов CrO_4^{2-} (в щелочной среде) или соединений Cr(III) (в кислой). Предполагается, что устойчивость оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 в эфире обусловлена образованием комплекса, имеющего форму пентагональной пирамиды с атомом кислорода в вершине (рис. 6.2).

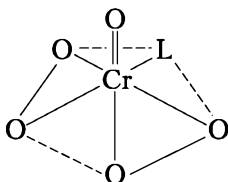
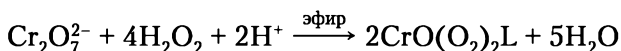


Рис. 6.2. Структура оксид-дипероксида хрома(VI) CrO_5 в эфире, где L — молекула эфира или воды

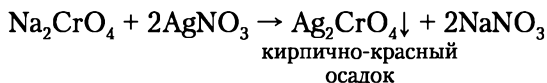
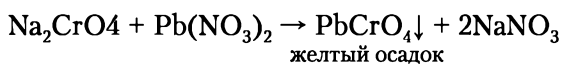
Этот комплекс может быть получен обработкой раствора дихромата пероксидом водорода в кислой среде:



По окрашиванию эфирного слоя в синий цвет можно судить об образовании пероксокомплекса. Эта реакция очень чувствительна и специфична

и поэтому широко используется в аналитической химии для обнаружения дихромат-иона.

Качественные реакции на хромат-ион (CrO_4^{2-})



Техническое применение хрома общеизвестно: в качестве легирующей добавки хром широко используется для получения высокопрочных сталей, никелевых и медных сплавов. Хроматы и дихроматы широко используются в кожевенной, текстильной, лакокрасочной и фармацевтической промышленности. Хромат свинца PbCrO_4 под названием желтый крон применяется для изготовления красок. Дихроматы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, известные под названием хромпиков, применяются в аналитической химии.

Смесь равных объемов насыщенного на холоду раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 называется **хромовой смесью** и применяется для энергичного окисления.

Все соединения хрома очень ядовиты!

Резюме

Хром, молибден и вольфрам, будучи *d*-элементами, способны проявлять степени окисления 2–6, и при этом оксиды и гидроксиды с низшей степенью окисления имеют преимущественно основной характер и проявляют свойства восстановителей. Оксиды и гидроксиды в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, являясь одновременно окислителями.

По содержанию в организме рассматриваемые элементы относятся к ультрамикроэлементам, и их биологическая роль изучена недостаточно. Из соединений элементов данной группы наиболее широко применяются в качественном и количественном анализе хроматы и дихроматы.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 6-й группы (положение в периодической системе, особенности электронного строения атомов элементов, электронные формулы атомов, степени окисления).
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов хрома с возрастанием степени окисления?
3. Назовите простейший представитель изополикислот хрома.
4. Какие реакции используют для обнаружения хромат-ионов в растворе?
5. Почему соединения хрома в настоящее время не применяют в лечебных целях?

Глава 7

ЭЛЕМЕНТЫ 7-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

• особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 7-й группы;

- химические свойства оксидов и гидроксидов марганца;
- окислительно-восстановительные свойства соединений марганца;
- биологическую роль и применение марганца в медицине и фармации;

уметь

• составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства марганца различных степенях окисления;

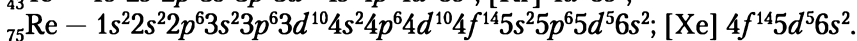
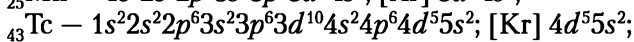
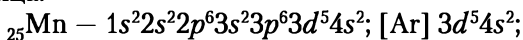
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств марганца.

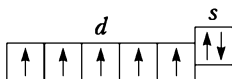
7.1. Общая характеристика

Элементы марганец Mn, технеций Tc, рений Re и полученный искусственно элемент с порядковым номером 107 — борий Bh составляют 7-ю группу, именуемую группой марганца. Марганец, технеций и рений являются полными электронными аналогами с конфигурацией валентных электронов $(n-1)d^5ns^2$. Новый 107-й элемент имеет очень короткое время существования (около 2 мс), поэтому химические свойства его еще изучены недостаточно. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что 107-й элемент представляет собой аналог рения.

Ниже приведены электронные конфигурации элементов группы марганца:



На внешнем уровне у этих элементов имеется по два s -электрона, а на d -подуровне предвнешнего уровня содержится пять неспаренных электронов, распределение которых определяет следующую электронную структуру:



Из электронных конфигураций следует, что у рассматриваемых элементов d -подуровень незавершенный, а на внешних уровнях спаренные ns^2 -электроны могут образовывать два неспаренных при переходе в возбужденное состояние. Следовательно, можно ожидать, что для этих элементов харак-

терны степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, +6 и +7. Образуя положительные ионы, элементы группы марганца имеют переменные значения степени окисления: марганец — +2, +3, +4, +6, +7 (соединения +1 и +5 неустойчивы); технеций — +4, +6, +7; рений повторяет степени окисления марганца. Изучение химии элементов данной группы показывает, что наиболее устойчивыми являются соединения, в которых степень окисления равна +2, +4 и +7. Атомный и ионный радиусы увеличиваются от Mn к Tc. У рения атомный и ионный радиусы очень близки с таковыми технеция, что является следствием лантаноидного сжатия, поэтому их свойства более сходны между собой, чем с марганцем (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Физические константы элементов группы марганца

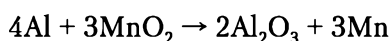
Символ	Атомная масса	Металлический атомный радиус, нм	Условный радиус иона, нм		Ионизационный потенциал $Me^0 \rightarrow Me^+$, эВ	$T_{пл}$, °C
			Me^{2+}	Me^{7+}		
Mn	54,938	0,130	0,052	0,046	7,43	1247
Tc	98,906	0,136	—	0,056	7,28	2127
Re	186,207	0,137	0,072	0,56	7,87	3180

7.2. Марганец

Историческая справка

Элемент, соответствующий порядковому номеру 25, был открыт К. В. Шееле в 1774 г. при исследовании минерала пиролюзита. Новый металл был назван магнезиумом, однако когда в 1888 г. Х. Дэви открыл магний и тоже назвал его магнезиум, то во избежание путаницы марганец назвали манганум.

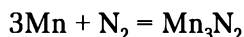
Чистый марганец получают электролизом его хлорида или сульфата, а также методом алюминотермии:



Восстановлением марганца из его оксидов углем получают так называемый **ферромарганец**, характеризующийся высоким содержанием углерода и железа (70–90% Mn).

Свойства марганца и его соединений. По внешнему виду марганец напоминает железо, но в отличие от него намного тверже и более хрупок. Он образует четыре модификации: до температуры 727°C существует α -Mn; выше ее — β -Mn, переходящий при 1101°C в γ -Mn, а при 1137°C — в δ -Mn, который устойчив до температуры плавления.

Марганец относится к активным металлам. Обычно он покрыт прочной пленкой оксида, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. В мелко измельченном состоянии марганец легко взаимодействует с кислородом, окисляясь до MnO_2 . Он активно взаимодействует с галогенами, азотом, углеродом, фосфором и кремнием. Реакция присоединения галогенов и азота сопровождается горением:

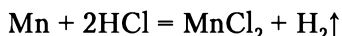


В ряду стандартных электродных потенциалов марганец располагается между алюминием и цинком, поэтому способен активно вытеснять водород из соединений. Порошкообразный марганец при нагревании вытесняет водород из воды:

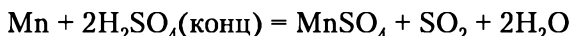
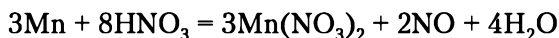


Образующийся $\text{Mn}(\text{OH})_2$ вследствие очень плохой растворимости замедляет реакцию.

С разбавленными кислотами (кроме HNO_3) марганец легко вытесняет водород, окисляясь до $\text{Mn}(\text{II})$:



При нагревании концентрированные серная и азотная кислоты окисляют марганец до $\text{Mn}(\text{II})$:



На холоде эти кислоты пассивируют металл.

Соединения марганца в зависимости от степени окисления имеют следующую стереохимию:

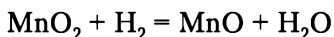
$\text{Mn}(\text{II})$ — d^4 -конфигурация $\text{Mn}(\text{III})$ — d^4 -конфигурация $\text{Mn}(\text{IV})$ — d^3 -конфигурация	Октаэдрические структуры, например $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MnCl}_6]^{2-}$
$\text{Mn}(\text{V})$ — d^2 -конфигурация $\text{Mn}(\text{VI})$ — d^1 -конфигурация $\text{Mn}(\text{VII})$ — d^0 -конфигурация	Тетраэдрические структуры, например MnO_4^{2-} , MnO_4^-

Высшая степень окисления марганца +7 соответствует общему числу 3d- и 4s-электронов и характерна лишь в оксосоединениях типа MnO_4^- , Mn_2O_7 и MnO_3F .

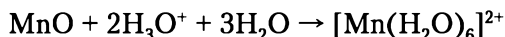
Соединения марганца следует рассматривать как производные соответствующих оксидов. Известны следующие оксиды марганца: оксид марганца(II) MnO (зеленого цвета); оксид марганца(III) Mn_2O_3 (черного цвета); оксид марганца(IV) MnO_2 , (черно-бурого цвета); оксид марганца(VII) Mn_2O_7 (фиолетового цвета).

Оксид, отвечающий формуле Mn_3O_4 , представляет соединение смешанного состава — 2MnO и MnO_2 .

Оксид MnO практически нерастворим в воде. Этот оксид можно получить восстановлением высших оксидов:

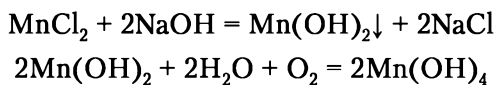


Будучи основным оксидом, MnO легко растворяется в кислотах с образованием катионных аквакомплексов:

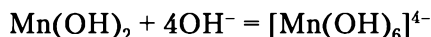


Соответствующий данному оксиду гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ может быть получен действием растворов щелочей на соли $\text{Mn}(\text{II})$. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ выделяется

из раствора в виде белого рыхлого осадка, который из-за неустойчивости уже на воздухе окисляется:



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ является основанием и легко взаимодействует с кислотами с образованием катионных комплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Несмотря на преимущественно основной характер, MnO и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ могут при сильном и длительном нагревании взаимодействовать со щелочами:



Таким образом, для двухвалентного марганца характерно координационное число 6, что соответствует октаэдрическим структурам.

Из анионных комплексов Mn^{+2} в свободном состоянии выделены $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ и ряд других. Эти соединения в водных растворах неустойчивы и полностью разрушаются. Этим можно объяснить, что ни MnO , ни $\text{Mn}(\text{OH})_2$ при обычных условиях не взаимодействуют со щелочами.

Большинство солей $\text{Mn}(\text{II})$ хорошо растворимы (за исключением MnS , MnF_2 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnCO_3) в воде. Диссоциируя, эти соединения образуют аквакомплексы, которым в кристаллическом состоянии соответствуют кристаллогидраты, содержащие обычно шесть молекул H_2O . Если же число молекул воды меньше, то роль лигандов кроме H_2O играют и анионные составляющие (рис. 7.1).

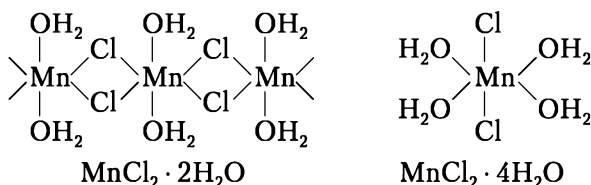
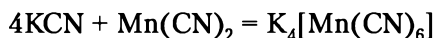


Рис. 7.1. Структура кристаллогидратов хлорида марганца(II)

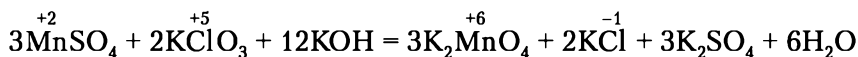
Помимо аквакомплексов известны и аммиакаты, например $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которые очень неустойчивы и легко разрушаются водой с образованием $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



Соединения $\text{Mn}(\text{II})$ могут проявлять кислотные функции при взаимодействии с однотипными производными щелочных металлов. Так, нерастворимый в воде $\text{Mn}(\text{CN})_2$ вследствие комплексообразования взаимодействует с KCN :



Соединения $\text{Mn}(\text{II})$ в присутствии окислителей проявляют восстановительные свойства. Так, в сильнощелочной среде $\text{Mn}(\text{II})$ окисляется до $\text{Mn}(\text{VI})$:

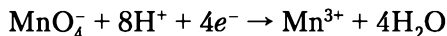
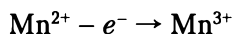


Под действием более сильных окислителей происходит переход Mn(II) в Mn(VII) :

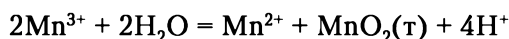


Данная реакция является качественной. Ион марганца(II) обнаруживается по появлению характерного малиново-фиолетового окрашивания перманганат-иона.

Оксид марганца(III) Mn_2O_3 встречается в виде минерала браунита. Соединения Mn(III) в растворе можно получить электролитическим или персульфатным окислением Mn(II) , а также восстановлением MnO_4^- :

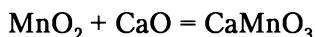


В слабокислых растворах у Mn(III) выражена тенденция к гидролизу и диспропорционированию:

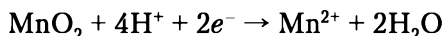


Комплексные соединения Mn(III) , например $\text{CsMn(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, более устойчивы, чем соединения Mn(II) .

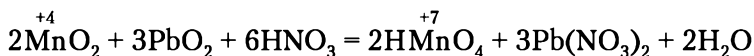
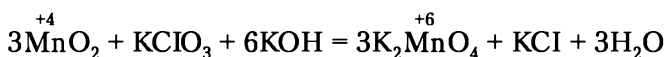
Оксид марганца(IV) MnO_2 — наиболее важное соединение Mn(IV) . Он представляет собой твердое вещество, нерастворимое в обычных условиях в воде. MnO_2 — самый устойчивый из всех оксидов марганца и по своим свойствам является амфотерным оксидом. Взаимодействие со щелочами или основными оксидами приводит к образованию **манганитов**:



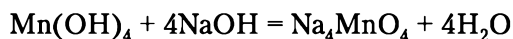
На холоде MnO_3 не реагирует с большинством кислот, а при нагревании действует как окислитель:



В реакциях с более сильными окислителями MnO_2 проявляет восстановительные свойства: Mn(IV) переходит в Mn(VI) или Mn(VII) :

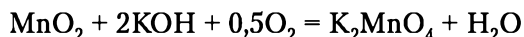


Гидроксид Mn(OH)_4 , как и MnO_2 , обладает амфотерными свойствами, поэтому при взаимодействии с кислотами образует весьма нестойкие соли типа MnCl_4 , $\text{Mn(SO}_4)_2$. При взаимодействии со щелочами образуются **оксоманганаты (манганиты)**:



Орто- и мета-кислоты H_4MnO_4 и H_2MnO_3 соответствующие Mn(OH)_4 , в свободном состоянии не получены. Соли же этих кислот — манганиты — весьма разнообразны по составу.

Соединения Mn(VI) немногочисленны. Из них наиболее устойчивым является манганат-ион MnO_4^{2-} , образующийся при сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:

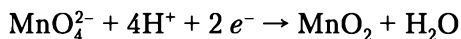


MnO_4^{2-} устойчив только в сильнощелочной среде. В кислых, нейтральных или слабощелочных растворах происходит диспропорционирование:

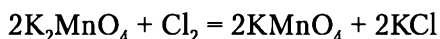


Этим и можно объяснить, что соответствующая кислота $\text{H}_2\text{Mn}_4\text{O}$ не существует.

Манганат-ион обладает окислительными свойствами, особенно в кислой среде:



В присутствии же более сильных окислителей происходит окисление до перманганата:



Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 получают действием концентрированной H_2SO_4 на перманганаты:



Будучи неустойчивым соединением, Mn_2O_7 разлагается со взрывом при нагревании, что указывает на сильные окислительные свойства:



Многие горючие вещества (спирт, эфир и др.) воспламеняются при соприкосновении с Mn_2O_7 .

С водой на холоде Mn_2O_7 реагирует без разложения, образуя **марганцовую кислоту** HMnO_4 . Эта кислота относится к сильным кислотам и может существовать в водных растворах в концентрациях не выше 20% (на холоде). Соли этой кислоты — перманганаты. Ион MnO_4^- имеет интенсивную малиново-фиолетовую окраску, а кристаллические перманганаты кажутся почти черными. Растворы перманганата неустойчивы и медленно разлагаются. Процесс ускоряется в присутствии кислоты:



В нейтральных или слабощелочных растворах в отсутствие света разложение протекает очень медленно, что учитывают в аналитической химии при приготовлении стандартных растворов.

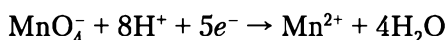
При нагревании перманганаты разлагаются с выделением O_2 :



что находит применение в лабораторной практике для получения кислорода.

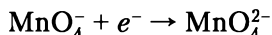
Все перманганаты являются энергичными окислителями. Степень восстановления Mn^{+7} зависит от pH среды.

Наиболее сильные свойства окислителя перманганат-ион проявляет в кислой среде восстанавливаясь до Mn^{2+} :



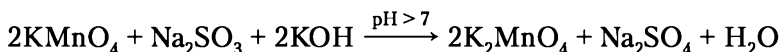
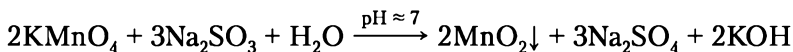
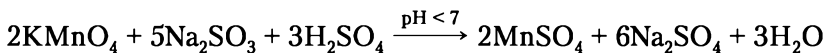
В нейтральной среде выпадает в осадок оксид марганца(IV).

В щелочной среде окислительные свойства MnO_4^- выражены намного слабее, в результате реакции образуется манганат-ион MnO_4^{2-} :



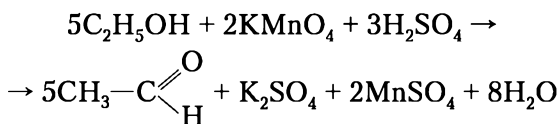
но в крепких щелочах при избытке MnO_4^- образуется манганит-ион MnO_3^{2-} .

Ниже приведены уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием MnO_4^- :



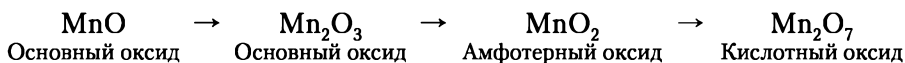
В кислой среде образуются катионные комплексы типа $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Перманганат-ион окисляет и многие органические соединения — в кислой среде спирты окисляются до альдегидов:



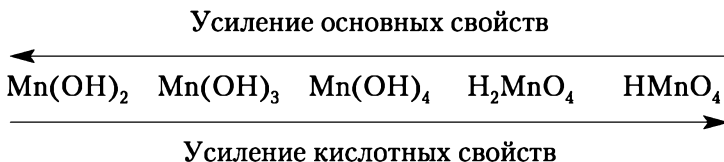
Сопоставляя свойства оксидов марганца, можно сделать следующие обобщения.

Свойства оксидов марганца зависят от степени окисления металла: с увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства:



Окислительные или восстановительные свойства оксидов находятся также в зависимости от степени окисления металла: высшие оксиды — окислители и восстанавливаются до MnO_2 ; низшие оксиды — восстановители, окисляясь, образуют MnO_2 . Таким образом, MnO_2 — самый устойчивый оксид.

В полном соответствии со свойствами оксидов находятся свойства гидроксидов:



Из элементов 7-й группы только **марганец** является биогенным элементом и одним из десяти металлов жизни, необходимых для нормального протекания процессов в живых организмах.

KMnO_4 из всех солей марганцевой кислоты самая распространенная. Перманганат калия (калия перманганат) очень широко применяется как окислитель. Разбавленные растворы применяются в медицинской практике наружно как дезинфицирующее средство.

Под действием калия перманганата KMnO_4 белки окисляются и свертываются (коагулируют). На этом основано его применение в качестве наруж-

ного препарата, обладающего противомикробными и прижигающими свойствами. При этом его действие проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Окислительные свойства водного раствора KMnO_4 используют для обезвреживания токсичных органических веществ. В результате окисления образуются менее токсичные продукты. Например, наркотик морфин превращается в биологически малоактивный оксиморфин.

Калия перманганат применяют в титриметрическом анализе для определения содержания различных восстановителей (перманганатометрия).

Высокую окислительную способность перманганата используют в экологии для оценки загрязненности сточных вод (перманганатный метод). По количеству окисленного (обесцвеченного) перманганата определяют содержание органических примесей в воде.

Перманганатометрию используют также в клинических лабораториях для определения содержания мочевой кислоты в крови.

Резюме

Марганец, будучи *d*-элементом, способен проявлять степени окисления 1—7, и при этом оксиды и гидроксиды с низшей степенью окисления имеют преимущественно основной характер и проявляют свойства восстановителей. Оксиды и гидроксиды в высших степенях окисления проявляют кислотные свойства, являясь одновременно окислителями.

По содержанию в организме рассматриваемый элемент относится к микроэлементам, и его содержание в организме составляет 12 мг, причем 43% из этого количества содержится в костях. Марганец входит в состав металлоферментов — аргеназы, холинэстеразы, фосфоглюкомутазы и пируваткарбоксилазы. Из соединений марганца наиболее широко в качественном и количественном анализе используется перманганат калия.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 7-й группы (положение в периодической системе, электронные формулы атомов, степени окисления).
2. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов марганца с возрастанием степени окисления?
3. В какой среде окислительные свойства перманганата калия наиболее выражены?
4. Какое соединение марганца находит наибольшее применение в медицине и фармации?

Глава 8

ЭЛЕМЕНТЫ 8–10-Й ГРУПП

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности электронного строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 8–10-й групп;
- химические свойства оксидов и гидроксидов элементов железа, кобальта и никеля;
- биологическую роль и применение железа, кобальта и платины в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 8–10-й групп;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 8–10-й групп.
-

8.1. Общая характеристика

В 8-ю группу входят три элемента, которые образуют группу железа (железо Fe, рутений Ru, осмий Os); 9-я группа (группа кобальта) включает кобальт Co, родий Rh и иридий Ir, а 10-я группа (группа никеля) объединяет никель Ni, палладий Pd, платину Pt.

По мере заполнения *d*-орбиталей предвнешнего уровня усиливается сходство с соседними по периоду *d*-элементами. Например, Ni во многом сходен не только с кобальтом и железом, но и с медью. Особая близость свойств наблюдается между парами элементов Ru — Os; Ph — Ir и Pd — Pt, поэтому их объединяют в семейство платиновых металлов.

Ниже показаны электронные конфигурации внешних *s*- и предвнешних *d*-подуровней элементов групп железа, кобальта и никеля:

Fe — [Ar] $3d^6 4s^2$; Ru — [Kr] $4d^7 5s^1$; Os — [Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$;

Co — [Ar] $3d^7 4s^2$; Rh — [Kr] $4d^8 5s^1$; Ni — [Ar] $3d^8 4s^2$;

Ir — [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$; Pd — [Kr] $4d^{10} 5s^0$; Pt — [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$.

Кроме перечисленных выше элементов в данные группы входят также элементы, полученные искусственным путем ядерного синтеза: хассий Hs — [Rn] $5f^{14} 6d^6 7s^2$ (в 8-ю группу); мейтнерий Mt — [Rn] $5f^{14} 6d^7 7s^2$ (в 9-ю группу); дармштадтий Ds — [Rn] $5f^{14} 6d^9 7s^1$ (в 10-ю группу), чьи свойства изучены недостаточно.

Все элементы имеют незавершенные *d*-орбитали предвнешних оболочек: 3*d*-орбитали (или соответственно 4*d*- и 5*d*-орбитали) содержат от 6 до 9 электронов (исключение — Pd, где имеет место провал электрона с 5*s*-орбитали на 4*d*-орбиталь).

Железо, кобальт и никель образуют ряды соединений, в которых степень окисления равна +2, хотя характерны и более высокие степени окисления.

Остальные металлы образуют ковалентные соединения, проявляя при этом различные степени окисления от +2 до +8.

Таким образом, если с точки зрения строения атома аналогия *d*-элементов в каждой группе определяется суммарным числом внешних *s*- и предвнешних *d*-электронов, то истинными аналогами следует считать группы элементов, расположенные по вертикали. Отсюда и подразделение на группы железа, кобальта, никеля. Однако свойства элементов в группах сильно отличаются, а в пределах периодов — схожи, поэтому их рассматривают по семействам. Выделяют семейство железа (Fe, Co, Ni) и семейство платиновых металлов (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt).

8.2. Железо

Историческая справка

Железо известно с глубокой древности — за 3000—2500 лет до н.э. По-видимому, первыми металлами, применявшимися еще в Древнем Египте, были медь, золото, свинец, олово и железо.

Русское название происходит от санскритского корня «жель», что означает «блестеть», «пылать».

Железо не образует соединений, в которых его степень окисления соответствовала бы полному числу валентных электронов — восьми. Наивысшая степень окисления для железа равна +6, и она встречается крайне редко (например, K_2FeO_4). Степени окисления +2 и +3 соответствуют ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые на незавершенной *3d*-орбитали содержат соответственно 6 и 5 электронов. Магнитные свойства соединений железа и других переходных элементов обусловлены наличием меньшего числа электронов на *3d*-подуровне, чем необходимо для его заполнения.

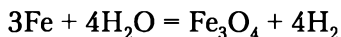
После алюминия железо — самый распространенный металл. Его содержание в земной коре достигает 5%. На поверхности Земли железо встречается преимущественно в виде соединений, образуя залежи железных руд. Наиболее важные соединения железа следующие: магнитный железняк, или магнетит, Fe_3O_4 ; красный железняк, или гематит, Fe_2O_3 ; бурый железняк, или лимонит, $Fe_3O_3 \cdot nH_2O$; шпатовый железняк, или сидерит, $FeCO_3$; железный колчедан, или пирит, FeS_2 .

Свойства железа и его соединений. Химически чистое железо представляет собой блестящий, серебристо-белый пластичный металл. Оно значительно мягче золота и серебра, легче подвергается ковке, прокатке и другим видам обработки как в горячем, так и в холодном состоянии. Температура плавления $T_{пл} = 1539^\circ C$. Обладает магнитными свойствами.

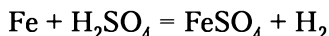
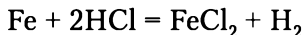
Железо относится к металлам со средней восстановительной активностью. В ряду нормальных электродных потенциалов металлов располагается после цинка. При обыкновенной температуре очень медленно окисляется кислородом воздуха, однако в раскаленном состоянии легко сгорает с образованием оксида железа(III) Fe_2O_3 . В присутствии влаги окисление железа на воздухе происходит быстрее, и оно ржавеет, т.е. покрывается сло-

ем гидратированного железа(II). В присутствии следов влаги легко окисляется хлором, образуя хлорид железа(III).

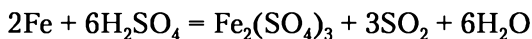
Действие слабых окислителей приводит к образованию ионов Fe^{2+} , а сильных окислителей — Fe^{3+} . С водородом железо не образует соединений, но хорошо поглощает его как в твердом, так и в расплавленном состоянии. При нагревании реагирует со многими неметаллами. При высокой температуре раскаленное железо реагирует с водой, что используется для получения водорода (железо-паровой метод):



Железо легко взаимодействует с разбавленными соляной и серной кислотами, вытесняя водород:



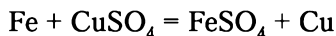
С концентрированными азотной и серной кислотами на холоде железо не реагирует вследствие пассивации. При нагревании эти кислоты окисляют железо до Fe(III) :



При действии разбавленной HNO_3 железо также окисляется до Fe(III) :



В водных растворах солей железо восстанавливает металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов правее его:

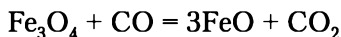


Важнейшие комплексные ионы железа имеют октаэдрическое строение:

$\text{Fe(II)} - 3d^6$ -конфигурация	$[\text{Fe}(\text{H}_{20}_6)]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{Fe(III)} - 3d^5$ -конфигурация	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Для Fe^{2+} наиболее типично координационное число 6, например в FeO (структура типа NaCl), в комплексных ионах $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и т.д.

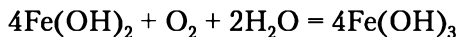
Оксид железа(II) может быть получен неполным восстановлением Fe_3O_4 :



FeO представляет собой черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и щелочах. При действии кислот образуются гексааквакомплексы:



Оксиду FeO соответствует гидроксид Fe(OH)_2 , получающийся из солей действием щелочей. Этот гидроксид имеет выраженный основной характер. В присутствии кислорода воздуха Fe(OH)_2 легко окисляется до Fe(OH)_3 , поэтому белый осадок Fe(OH)_2 быстро темнеет:



Ион Fe^{2+} образует соли почти со всеми анионами. При выпаривании из водных растворов выделяют кристаллогидраты зеленого цвета, что обусловлено наличием Fe^{2+} : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Железо(II) образует как катионные, так и анионные комплексы. Кроме аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ из катионных комплексов известны аммино-комплексы $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, которые образуются за счет взаимодействия NH_3 с безводными соединениями Fe^{2+} , в частности с галогенидами. Аммиакаты устойчивы лишь в твердом состоянии и в насыщенных растворах аммиака. В водных растворах они легко гидродизируются:



Более устойчивы хелатные комплексы, среди которых наибольший интерес с биологической точки зрения представляет гем крови (гем — небелковая часть гемоглобина) (рис. 8.1).

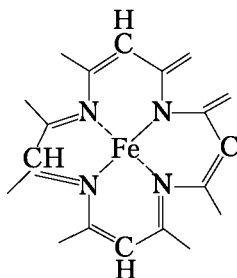


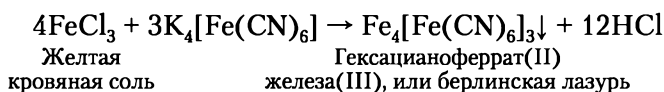
Рис. 8.1. Структура гема крови

Анионные комплексы — ферраты(II) — в большинстве своем нестойкие соединения и по свойствам напоминают двойные соли, например $\text{Me}_4^{2+}\text{FeCl}_4$ и $\text{Me}_4^+\text{FeCN}_4$. Из анионных комплексов Fe^{2+} наиболее устойчив цианидный комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, образующийся по реакции

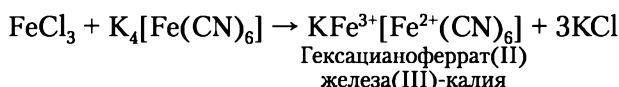


Гексацианоферрат(II)-иону соответствует $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — железистосинеродистая кислота, образующаяся при действии сильных кислот на гексацианоферраты(II). Как ион, так и кислота обладают диамагнитными свойствами. $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ представляет собой мелкокристаллический порошок. Из солей этой кислоты наиболее известной является желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или гексацианоферрат(II) калия, которая широко применяется в аналитической химии для качественного обнаружения иона Fe^{3+} .

Образование осадка:



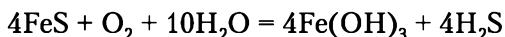
Состав берлинской лазури в растворе:



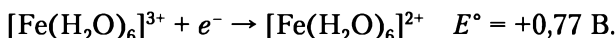
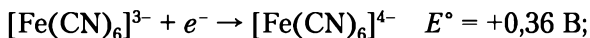
Образующийся осадок интенсивно синего цвета называется **берлинской лазурью**.

Гексацианоферраты(II) *d*-элементов, например $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, имеют координационную структуру. Атомы железа и соответствующего *d*-элемента связаны посредством CN-групп.

При добавлении к водным растворам солей Fe^{2+} соединений, содержащих ионы HCO_3^- и SH^- , образуются нерастворимые осадки FeCO_3 и FeS , которые постепенно окисляются кислородом воздуха:

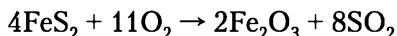


В кислых растворах ион Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} . Направление процесса зависит от природы лигандов, так как они влияют на относительную устойчивость ионов железа в разных степенях окисления:



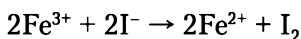
Роданистые комплексы Fe^{2+} сравнительно непрочны. Из растворов они выделяются в виде $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С роданидами щелочных металлов и аммония ион Fe^{2+} легко образует комплексные соединения двух типов: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_2]$ или $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, но более характерен второй тип.

Оксид железа(III) Fe_2O_3 — порошок красно-бурого цвета, нерастворим в воде. В больших количествах его получают при обжиге железного колчедана:



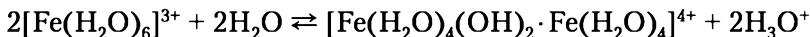
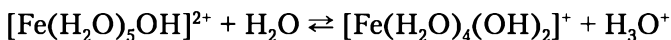
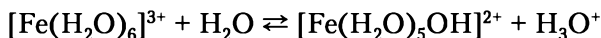
Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется в виде красно-коричневого осадка, имеющего переменный состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Конечным продуктом дегидратации является Fe_2O_3 .

Ион Fe^{3+} образует кристаллические соли с большинством анионов, кроме I^- , S^{2-} и им подобных ионов, с которыми он несовместим, поскольку восстанавливается:



Координационное число Fe^{3+} равно 6, что соответствует октаэдрическому расположению связей.

Соли, содержащие аква-ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеют окраску от бледно-розовой до почти белой, а сам аква-ион — фиолетовую. Однако в растворах, если среда не является сильно кислой, может произойти гидролиз с образованием оксокомплексов, что описывается следующими равновесиями:



Двухъядерный комплекс $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ описывается следующей вероятной структурой (рис. 8.2).

При повышении pH до 2—3 в растворе появляются не только двухъядерные комплексы, но и более конденсированные структуры, образующие коллоидные гели.

Безводные соли имеют окраску, зависящую от природы аниона: FeF_3 — зеленоватую, FeCl_3 — черно-коричневую, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ — кроваво-красную.

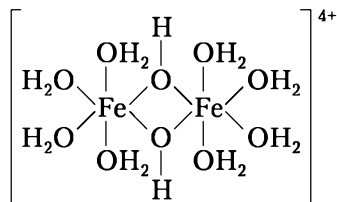
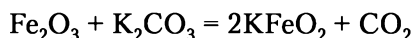
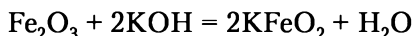


Рис. 8.2. Вероятная структура комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$

Железо(III) образует аммиакаты типа $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_3$, которые менее устойчивы, чем аммиакаты железа(II). Анионные комплексы $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ устойчивы и легко образуются в растворах концентрированных щелочей.

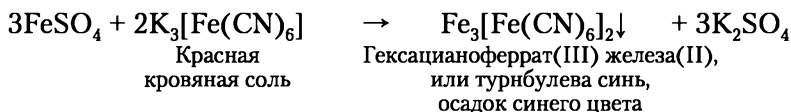
При сплавлении оксида или гидроксида железа(III) со щелочами и карбонатами образуются ферриты:



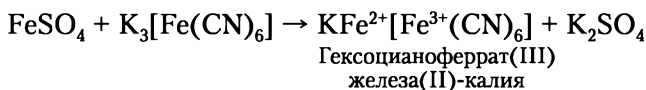
Приведенная реакция указывает на амфотерные свойства Fe_2O_3 . Такие свойства проявляют и другие соединения Fe^{3+} , образующие анионные комплексы, из которых наиболее устойчивым является гексацианоферрат(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Производные этого анионного комплекса получают окислением соответствующих гексацианоферратов(II).

Наибольшее значение имеет $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль, являющаяся реактивом на катион Fe^{2+} и образующая с ним интенсивно синий осадок.

Образование осадка:

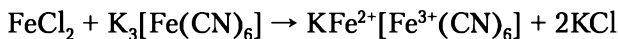


Состав турбулевой сини в растворе:

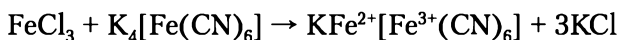


Детальное изучение турбулевой сини и берлинской лазури показало, что в растворе берлинская лазурь постепенно превращается в турбулеву синь. Это объясняется тем, что между желтой кровяной солью и ионом железа(III) в растворе протекает окислительно-восстановительная реакция:

Окислитель Восстановитель



Суммарно имеем

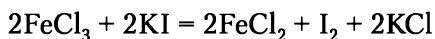


В последнем уравнении

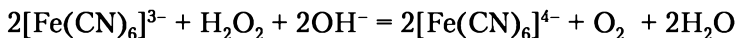
$$E^\circ_{\text{окисл}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В};$$

$$E^\circ_{\text{восст}}([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}; \quad E^\circ = 0,41 \text{ В} > 0.$$

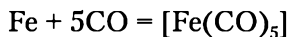
Соединения Fe(III) являются окислителями и восстанавливаются до Fe(II):



Окислительные свойства $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ проявляются и в реакции с H_2O_2 :



Характерным свойством железа как переходного *d*-элемента является его способность образовывать комплексы с CO. Простейшим из этого ряда является пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, имеющий структуру тригональной бипирамиды с атомом железа в центре. Получают его взаимодействием восстановленного железа с CO:



Это соединение в обычных условиях представляет собой желтую летучую жидкость, растворимую в неполярных органических растворителях и нерастворимую в воде. Известны также полиядерные карбонилы железа: $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, в которых атомы железа связаны как непосредственно, так и через мостики CO (рис. 8.3).

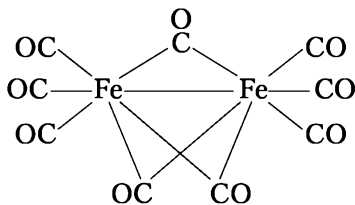
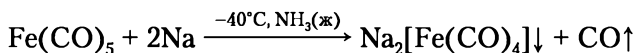
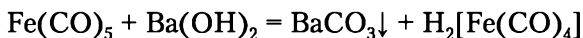


Рис. 8.3. Структура полиядерного карбонила железа $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Карбонилы железа могут участвовать в реакциях окисления-восстановления:

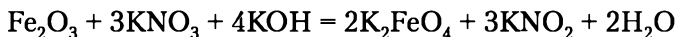


При действии сильных оснований образуется тетракарбонилжелезная(II) кислота:



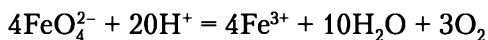
Ион $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ рассматривается как производное железа в степени окисления -2 . Эта реакция характеризуется высокой чувствительностью и применяется для обнаружения ионов Fe^{2+} .

Среди соединений железа(VI) лучше всего изучен тетраэдрический оксоанион FeO_4^{2-} , образующийся при окислении $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или железной пудры, при сплавлении со щелочью:



Образующиеся ферраты — кристаллические вещества красного цвета, по структуре и свойствам напоминающие хроматы и сульфаты. Натриевые и калиевые соли достаточно хорошо растворимы в воде, но с катионами Ba^{2+} и Sr^{2+} ион FeO_4^{2-} образует нерастворимые осадки.

Ион FeO_4^{2-} парамагнитен и имеет два неспаренных электрона. Соответствующая этому аниону железная кислота H_2FeO_4 в свободном состоянии не получена. Ион FeO_4^{2-} устойчив в щелочных растворах, но в нейтральной и кислой среде легко разлагается с выделением кислорода:



FeO_4^{2-} — сильный окислитель, превосходящий даже MnO_4^- , и может окислить, например, NH_3 до N_2 , а Cr(II) до CrO_4^{2-} .

Биологическая роль железа. Железо — жизненно важный элемент; в крови человека на долю гемоглобина приходится 14,5%. Две важнейшие функции соединений железа — перенос кислорода и участие в цепи переноса электрона. Важнейшими структурами, содержащими железо, являются гем-белки. Гем выполняет свои биологические функции, будучи связан с молекулой белка. Различают следующие гем-белки: гемоглобины, миоглобины, цитохромы, ферменты, такие как каталаза и пероксидаза. Гемоглобин, связывая кислород, переносит его из легких к мышцам, где они передаются миоглобину, после чего, связывая CO_2 , переносит его в легкие. Нехватка железа в организме приводит к таким заболеваниям, как анемия и малокровие, для профилактики и лечения которых широко используется восстановленное железо, а также ряд соединений железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; железо лактат, железо глицерофосфат и др.).

FeCl_3 применяется как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство.

8.3. Кобальт и никель

Историческая справка

В 1735 г. шведский химик Г. Брандт в руде, добытой в Саксонии, обнаружил и выделил серый, со слабым розоватым оттенком неизвестный металл, который получил название кобальт.

Элемент с порядковым номером 28 — никель — был впервые открыт и описан шведским металлургом А. Ф. Кронстедтом в 1751 г. при изучении руды — купферникеля.

В виде простых веществ кобальт и никель — блестящие белые металлы, кобальт с сероватым, а никель — с серебристым оттенком. По сравнению с железом кобальт и никель — более твердые и хрупкие металлы. Оба металла характеризуются наличием ряда полиморфных видоизменений. Кобальт и никель образуют две аллотропные модификации. α -Co (устойчив до 417°C) и α -Ni (устойчив до 250°C) имеют гексагональные решетки. β -Co и β -Ni, существующие при температурах выше 417 и 250°C соответственно, характеризуются гранецентрированной кубической решеткой.

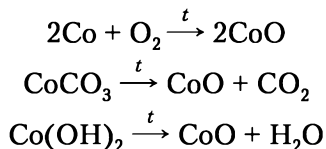
В ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ химическая активность понижается. Рассматриваемые элементы располагаются в ряду стандартных электродных потенциалов левее водорода, но по химической активности уступают железу. В обычных условиях они довольно устойчивы по отношению к кислороду: взаимодействие с ним происходит у кобальта при 300°C , а у никеля — при 500°C . При нагревании они взаимодействуют почти со всеми неметаллами — галогенами, серой, селеном, фосфором, мышьяком и др., образуя соединения от солеподобных (CoHal_2 , NiHal_2) до металлических.

Оба металла взаимодействуют с разбавленными кислотами, вытесняя водород и окисляясь до Co(II) и Ni(II) . Взаимодействие с кислотами происходит значительно медленнее по сравнению с железом. Концентрированная HNO_3 пассивирует кобальт и никель.

Соединения кобальта и никеля. В ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$ наблюдается уменьшение стабильности соединений Co и Ni в высших степенях окисления и повышение устойчивости в степени окисления +2. Поэтому если для кобальта удастся получить соединения, где степень окисления равна +3 и +4, то для никеля известны только соединения со степенью окисления +2. Лишь в ряде соединений никелю можно формально приписать степени окисления +3 и +4. Относительная простота химии никеля с точки зрения числа состояний компенсируется значительным разнообразием комплексных соединений.

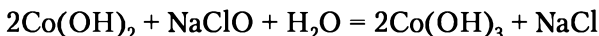
Степень окисления +2 для кобальта наиболее характерна. В этом состоянии он проявляет преимущественно координационное число 6, что соответствует октаэдрическому типу пространственных структур.

Оксид кобальта(II) CoO может быть получен по реакциям



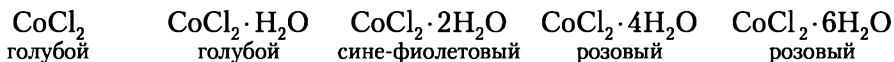
CoO и соответствующий ему гидроксид — Co(OH)_2 являются амфотерными соединениями с преобладанием основных свойств.

Соединения кобальта(II) окисляются значительно труднее, чем железа(II). Co(OH)_2 на воздухе окисляется до Co(OH)_3 с большим трудом, но в присутствии сильных окислителей реакция протекает быстрее



При растворении соединений Co(II) в разбавленных водных растворах кислот образуется розовый аквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Такая же окраска сохраняется у кристаллогидратов, например $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.

При добавлении щелочи к растворам солей кобальта(II) образуется Co(OH)_2 , который на холоде имеет голубую окраску, переходящую в грязно-розовую при нагревании. Изменение окраски кристаллогидратов связано с образованием многоядерных комплексов:



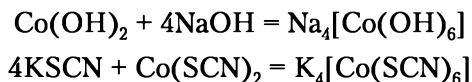
При действии аммиака на безводные соли кобальта(II) образуются соответствующие гексаамминкомплексы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, которые в присутствии воды разрушаются с выделением NH_3 :



Поэтому для стабилизации комплексных аммиакатов их получают в присутствии NH_4Cl при большом избытке NH_3 . Комплексные аммиакаты $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ легко окисляются в аммиакаты $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:

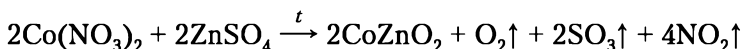


Анионные комплексы $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (где X — Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SCN^-) образуются с галогенид-, псевдогалогенид- и OH-ионами:



Большинство известных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ имеет октаэдрическое или тетраэдрическое строение, причем образование тетраэдрических комплексов кобальта(II) идет значительно легче, чем у любых других ионов переходных металлов.

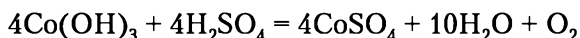
Качественная реакция на ион кобальта(II) заключается в том, что полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором ZnSO_4 и соли кобальта(II) и сжигают в пламени горелки, при этом образуется CoZnO_2 , окрашивающий золу в зеленый цвет (зелень Ринмана):



Оксид кобальта(III) Co_2O_3 может быть получен в смеси с CoO при осторожном нагревании $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Он является сильным окислителем, о чем свидетельствует реакция с концентрированной HCl :

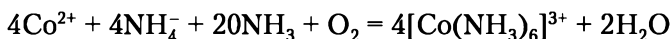


При действии же концентрированных кислородсодержащих кислот происходит восстановление до Co^{2+} и выделяется O_2 :



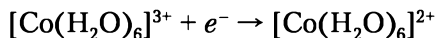
Для иона Co^{3+} бинарные соединения и соли нехарактерны, но зато известны многочисленные комплексные соединения. Ион Co^{3+} обнаруживает сильное сродство к N-донорным лигандам (NH_3 , SCN и др.), образуя с ними большое число комплексов, которые имеют октаэдрическую структуру.

Комплексы $\text{Co}(\text{III})$ получают окислением $\text{Co}(\text{II})$ в растворах в присутствии соответствующих лигандов. В качестве окислителей используют O_2 или H_2O_2 :



Из катионных комплексов $\text{Co}(\text{III})$ наиболее устойчивы амминкомплексы. Ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ желтого цвета образует легко кристаллизующиеся соли с различными анионами. В этих катионных комплексах NH_3 -группы могут быть частично замещены на другие лиганды, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$ и т.д.

Аквакомплексы $\text{Co}(\text{III})$ по сравнению с амминкомплексами менее устойчивы, так как являются сильными окислителями:



Для иона Co^{3+} весьма характерны и анионные комплексы, хотя они менее многочисленны по сравнению с катионными. Из анионных комплексов наиболее важными являются гексанитритокобальтаты(III), получаемые при взаимодействии раствора смеси $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с нитритами в среде уксусной кислоты. В присутствии NaNO_2 образуется растворимая в воде соль

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В присутствии же катиона K^+ образуется нерастворимая в воде соль $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в виде ярко-желтого осадка. Этой реакцией пользуются для обнаружения ионов K^+ в качественном анализе.

При взаимодействии солей кобальта(II) с KCN в присутствии окислителей образуется гексацианокобальтат(III) калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, представляющий собой бледно-желтые кристаллы. При действии серной кислоты на эту соль с последующим выпариванием раствора удастся выделить в свободном состоянии сильную трехосновную кислоту $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. В ряду комплексных соединений Co(III) наблюдаются следующие виды изомерии:

- координационная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$;
- гидратная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$;
- ионизационная — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$;
- геометрическая — *цис*, *транс*-изомерия.

Соединения Ni(II) очень сходны с соединениями Co(II).

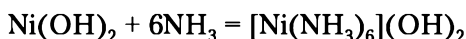
Оксид никеля(II) NiO и соответствующий ему гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — зеленого цвета. NiO получают разложением NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, а $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — действием щелочей на соли никеля(II). NiO и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в воде не растворяются, но взаимодействуют с кислотами с образованием соответствующих солей, проявляют основные свойства.

Катион Ni^{2+} образует многочисленные комплексы, проявляя координационные числа 6, 5 и 4, наиболее устойчивое из которых 6. Среди комплексных соединений встречаются все типы структур, между которыми могут существовать равновесия, зависящие как от температуры, так и от концентрации.

Для координационного числа 6 наиболее типичным является зеленый аквакатион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, образующийся при взаимодействии никеля или NiCO_3 ; NiO и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с кислотами.

Молекулы H_2O в аквакатионе могут быть замещены на NH_3 . Образующиеся катионные комплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ обычно окрашены от синего до красного цвета. Изменение окраски комплексов при замене H_2O на внутренней координационной сфере лигандом более сильного поля (в данном случае NH_3) связано с соответствующим сдвигом полосы поглощения в сторону меньших длин волн.

Аммиакаты могут быть получены при взаимодействии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с NH_3 или солями аммония:



У Ni(II) координационное число 4 характерно для его анионных комплексов, из которых наиболее устойчив $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, образующийся по реакции



Ni^{2+} может быть количественно осажден в виде осадка розово-красного цвета из аммиачных растворов его солей с помощью диметилглиоксима (рис. 8.4).

Эта реакция, впервые предложенная Л. А. Чугаевым, используется в аналитической химии для качественного и количественного определения никеля.

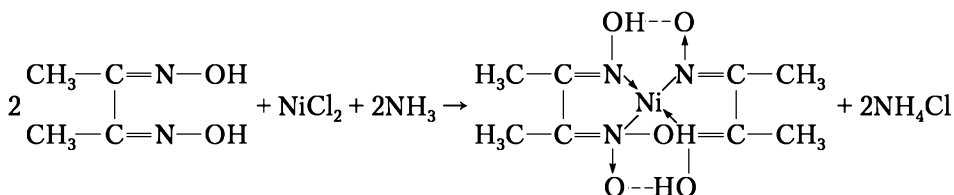


Рис. 8.4. Реакция Л. А. Чугаева

Биологическая роль кобальта. Наиболее изучена та функция кобальта, которая связана с его непосредственным участием в построении коферментов ряда витамина B_{12} . Молекула имеет сложное строение; общая формула соответствует составу $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$, а молекулярная масса — 1355,4. Витамин B_{12} , называемый **цианокобаламином**, обладает высокой биологической активностью: он является фактором роста, стимулирует кроветворение и созревание эритроцитов, активирует свертывающую систему крови, влияет на обмен углеводов и липидов. Витамин B_{12} — наиболее эффективный противоанемический препарат.

Витамин B_{12} — единственный из витаминов, который синтезируется исключительно микроорганизмами. Через почву он попадает в растения, а затем с растениями в организмы животных. Для человека основным эффективным источником витамина B_{12} служит животная пища.

Биологическая роль никеля изучена еще недостаточно.

8.4. Платиновые металлы

К платиновым металлам относятся рутений Ru, осмий Os, родий Rh, иридий Ir, палладий Pd и платина Pt.

Историческая справка

Родий и палладий открыты в Англии в 1803 г. У. Волластоном при изучении самородной южноамериканской платины.

Осмий и иридий открыты английским химиком С. Теннантом в 1804 г.

Рутений — элемент, открытый в 1844 г. и названный в честь России (от лат. *Rutenia* — Россия). Автором открытия был профессор Казанского университета К. Клаус.

Платина известна давно; ее белые тяжелые зерна находили при добыче золота, но вплоть до XVIII в. этот ценнейший металл вместе с пустой породой выбрасывали в отвал. В Европу ввезен в середине XVIII в. испанским математиком А. де Ульоа. Чистую платину впервые получил англичанин Р. Уотсон в 1750 г. После исследований Х. Шеффера она была признана новым элементом (1752 г.).

Характерной особенностью строения атомов платиновых металлов является отсутствие электронов на незаполненных $4f$ - (у Ru, Rh и Pd) и $5f$ -подуровнях (у Os, Ir, Pt), что и обуславливает некоторые особенности их свойств. Так, платина, иридий и родий проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4 и +6, рутений и осмий — +2, +3, +4, +5 и +6, а для палладия наиболее характерны степени окисления +2, +3, +4.

В комплексных соединениях платиновым металлам соответствуют координационные числа 6 и 4.

Некоторые свойства платиновых металлов приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

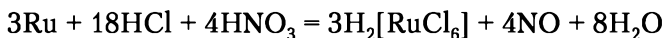
Физические константы платиновых металлов

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона, нм		Ионизационный потенциал, эВ	Плотность, г/см ³	T _{пл} , °C
			Me ²⁺	Me ³⁺			
Ru	101,0	0,134	0,080	0,073	7,37	12,4	2250
Rh	102,9	0,134	—	0,078	7,46	12,4	1960
Pd	106,4	0,137	0,088	—	8,34	12,0	1554
Os	190,2	0,135	0,089	0,081	8,50	22,5	3030
Ir	192,2	0,135	0,089	0,081	9,10	22,4	2450
Pt	195,1	0,138	0,090	—	8,90	21,5	1769

Платиновые металлы встречаются в природе в виде самородков или россыпей. Эти руды содержат до 80% Fe и лишь до 3% платиновых металлов.

Платиновые металлы имеют блестящий серовато-белый цвет. Осмий характеризуется наивысшей плотностью и температурой плавления среди всех простых веществ. Платиновые металлы служат катализаторами многих важных химических процессов, так как очень устойчивы к действию многих химических реагентов. В ряду стандартных электродных потенциалов они стоят правее водорода. Рутений, осмий, родий и иридий в компактном состоянии очень стойки к действию кислот и их смесей, являющихся сильными окислителями.

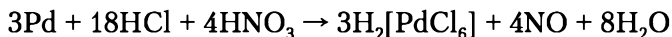
Рутений в мелкораздробленном состоянии растворяется в царской водке только в присутствии кислорода воздуха, образуя комплексное соединение:



Осмий в виде порошка окисляется в концентрированной HNO₃:



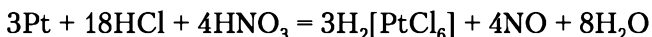
Родий и иридий в виде тонких порошков (чернь) растворяются в царской водке. Палладий медленно растворяется в HNO₃, содержащей оксиды азота, а с царской водкой реагирует легко:



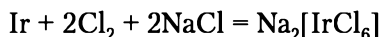
При кипячении с концентрированной H₂SO₄ палладий взаимодействует по реакции



Платина растворяется при нагревании лишь в царской водке:



Условия для перевода Rh и Ir в растворимые в воде производные хлорокомплексов создаются хлорированием при температуре красного каления смеси тонкого порошка металлов и NaCl:



Платиновые металлы по-разному ведут себя по отношению к O_2 . Легче всего образуют соединения с кислородом рутений и осмий.

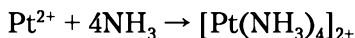
Осмий при сжигании или окислении растворов, содержащих различные соединения осмия, образует летучий оксид OsO_4 ($T_{пл} = 40^\circ C$, $T_{кип} = 101^\circ C$), обладающий неприятным запахом и очень ядовитый. Это соединение восстанавливается органическими веществами до металла, и поэтому в виде водного раствора применяется для окрашивания биологических препаратов. Менее устойчив оксид рутения(VIII) RuO_4 . В виде таких оксидов рутений и осмий отделяются от других платиновых металлов. В степени окисления +6 рутений и осмий образуют рутанаты и осматы — $Me_2^{+2}RuO_4$ и $Me_2^{+1}OsO_4$, которые более устойчивы, чем ферраты.

Родий с кислородом начинает заметно реагировать лишь при $600^\circ C$, покрываясь пленкой оксида Rh_2O_3 , в то время как иридий в тех же условиях превращается в IrO_2 .

Палладий реагирует с O_2 при $700-800^\circ C$ с образованием PdO .

Платина в виде тонкого порошка реагирует с O_2 при $450^\circ C$, образуя PtO .

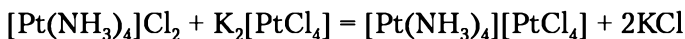
Комплексные соединения Pt(II) (d^8 -конфигурация) имеют плоскочастичную структуру. Аквакомплексы неустойчивы. Из катионных комплексов легко образуются аминокомплексы $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, отличающиеся высокой устойчивостью:



Из анионных комплексов наиболее устойчив тетрацианоплатинат(II)-ион $[Pt(CN)_4]^{2-}$, которому соответствует двухосновная кислота $[H_2Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, называемая **платиносинеродистой**.

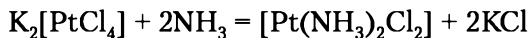
Очень легко образуются комплексные галогениды Pt(II), описываемые общей формулой $[PtX_4]^{2-}$, где X — Cl^- , Br^- , I^- . Устойчивость таких комплексных анионов усиливается от Cl^- к I^- , что связано с усилением π -донорного взаимодействия $Pt \rightarrow X$. Соли $Me_2[PtCl_4]$, образованные этим анионным комплексом, имеют красный цвет. Из этих солей наибольшее значение имеют $K_2[PtCl_4]$ и $Na_2[PtCl_4]$, используемые в качестве исходных веществ для получения других соединений платины.

Анионные и катионные комплексы платины могут взаимодействовать друг с другом. Например, в реакции



образуется осадок зеленого цвета. В этом веществе платина входит в состав и анионного, и катионного комплексов.

Наряду с катионными и анионными комплексами Pt(II) образует нейтральные комплексы:



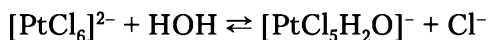
Комплексные соединения Pt(IV) имеют $5d^6$ -конфигурацию. Платина в степени окисления +4 образует много термически устойчивых и кинетически инертных октаэдрических комплексов, как катионных (например $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$), так и анионных (например, $K_2[PtCl_6]$). Среди них наиболее важны гексахлорплатинаты(IV) натрия и калия, поскольку на их основе можно получить остальные соединения Pt(IV).

Ионы $[\text{PtHal}_6]^{2-}$ обычно очень устойчивы, кроме $[\text{PtF}_6]^{2+}$, что доказывается взаимодействием гексахлорплатинатов(IV) с раствором AgNO_3 . Однако в осадок выпадает не AgCl , а $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$.

Соединения Pt(IV) , в частности галогениды, являются сильными окислителями и восстанавливаются в низшие степени окисления или до свободного металла:



В водной среде в анионе $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ может протекать реакция замещения по схеме



Образовавшийся ион $[\text{PtCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ под влиянием щелочи можно перевести в ион $[\text{PtCl}_5\text{OH}]^{2-}$. Дальнейшее добавление щелочи приводит к последовательному замещению Cl^- на OH^- и образованию промежуточных между $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Me}_2[\text{Pt(OH)}_6]$ соединений.

Биологическая роль платиновых металлов. Все платиновые металлы по содержанию в организме относятся к примесным элементам. Платиновые металлы, находящиеся в организме преимущественно в виде комплексных соединений, регулируют работу некоторых ферментов и управляют окислительными процессами. Комплексные соединения платиновых металлов оказывают и лечебное действие, проявляя антимикробную, противовирусную и противоопухолевую активность. Установлено, что *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ вызывает задержку процессов деления бактерий, разрушает клеточную оболочку (лизис) лизогенных бактерий, что подобно действию некоторых противоопухолевых препаратов. Комплексные соединения Pt(IV) , имеющие *цис*-строение, также обладают выраженным противоопухолевым эффектом, причем неэлектролиты *цис*-строения Pt(II) с двумя атомами хлора обладают наибольшей активностью.

Резюме

Железо, кобальт и никель, будучи *d*-элементами, способны проявлять степени окисления +2 и +3, но для железа известны неустойчивые соединения, в которых оно имеет степень окисления +6. Оксид и гидроксид железа(II) имеют преимущественно основной характер, а соответствующие соединения кобальта(II) и (III) проявляют амфотерные свойства. Для никеля наиболее устойчиво двухвалентное состояние: в окислительно-восстановительных реакциях никель +3, будучи окислителем легко восстанавливается до никеля +2, и по этой причине соли никеля +3 не получены.

Для двухвалентных железа, кобальта и никеля характерны восстановительные свойства, а трехвалентные соединения являются слабыми окислителями.

Железо и кобальт относятся к биогенным элементам, и их содержание в организме взрослого человека 5 г и 1,2 мг соответственно. Наиболее важными с точки зрения физиологической роли являются такие соединения железа, как гемоглобин, миоглобин, пероксидазы и каталаза. Как известно, важнейшей функцией гемоглобина является его способность обеспечивать

транспорт кислорода от легких к тканям, а из тканей в легкие — углекислоты. Цитохромы, каталаза и миглобин обеспечивают клеточное дыхание.

Основная масса кобальта в организме входит в состав витамина B_{12} . Важнейшей ролью витамина B_{12} является его участие в биосинтезе эритроцитов (эритропоэз). Недостаток витамина B_{12} (суточная потребность — примерно 3 мкг) способствует развитию малокровия (злокачественной анемии).

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 8—10-й групп (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).
2. В какой степени окисления соединения железа наиболее устойчивы?
3. Приведите качественные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Что происходит в растворе при взаимодействии желтой кровяной соли с ионом железа(III)?
4. В чем заключается биологическая роль железа?
5. Какие соединения кобальта применяются в медицинской практике?
6. В чем заключается биологическая роль платины?

Глава 9

ЭЛЕМЕНТЫ 11-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 11-й группы;
- почему у элементов 11-й группы имеет место «провал» (проскок) электронов;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 11-й группы;
- окислительно-восстановительные свойства соединений меди(II) и серебра(I);
- биологическую роль и применение элементов 11-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 11-й группы;

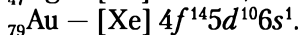
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 11-й группы.
-

9.1. Общая характеристика

Медь Cu, серебро Ag и золото Au составляют 11-ю группу и называются переходными элементами. При описании любого элемента обычно указывают имя первооткрывателя и обстоятельства открытия. Такими данными о меди, серебре и золоте химия не располагает, ибо наряду с железом, оловом, свинцом и ртутью их можно назвать «доисторическими».

Каждый из этих элементов в своем периоде является предпоследним *d*-элементом. Как и у атомов щелочных металлов, атомы Cu, Ag и Au имеют на наружной оболочке по одному *s*-электрону, но в отличие от щелочных металлов предвнешняя оболочка рассматриваемых элементов содержит 18 электронов. Ниже приведены электронные конфигурации внешних и предвнешних оболочек Cu, Ag и Au:



В соответствии с положением этих элементов в таблице Д. И. Менделеева следовало бы ожидать на *d*-подуровне предвнешней оболочки девять электронов, однако вследствие устойчивости *d*¹⁰-конфигурации энергетически более выгодным оказывается переход одного из *s*-электронов внешней оболочки в *d*-подуровень предвнешней. Хотя и *d*-подуровень предвнешнего уровня является завершенным, но не может считаться стабильным, так как от него могут отрываться два электрона. У элементов данной группы первая энергия ионизации значительно выше, чем у щелочных металлов. Это

объясняется проникновением внешнего ns -электрона на предвнешний d -уровень. Вторая же энергия ионизации у Cu, Ag и Au значительно ниже, чем у щелочных металлов. В связи с этим атомы Cu, Ag и Au могут проявлять степени окисления +1, +2, +3. Для меди наиболее характерна степень окисления +2, для серебра — +1, а золота — +3.

Важнейшие данные об элементах приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Физические константы элементов 11-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона, Me^+ , нм	Энергия ионизации, эВ			Сродство к электрону, эВ	Плотность, г/см ³
				$\mathcal{E}^0 \rightarrow \mathcal{E}^+$	$\mathcal{E}^+ \rightarrow \mathcal{E}^{2+}$	$\mathcal{E}^{2+} \rightarrow \mathcal{E}^{3+}$		
Cu	63,540	0,128	0,096	7,726	20,29	36,90	1,2	8,96
Ag	107,868	0,144	0,166	7,576	21,5	34,82	1,3	10,50
Au	196,966	0,144	0,137	9,226	20,5	43,50	2,3	19,30

Если сравнить эти данные с соответствующими данными для щелочных металлов, то очевидно, что радиусы атомов Cu, Ag и Au меньше, и это обуславливает значительно бóльшую плотность, высокие температуры плавления. Малый радиус атомов объясняет также более высокие значения энергии ионизации по сравнению со щелочными металлами. Простые вещества, образованные медью и ее аналогами, обладают малой химической активностью, которая убывает от Cu к Au. Для них характерны гранецентрированные кристаллические решетки. В парообразном состоянии атомы этих элементов частично соединяются, образуя двухатомные молекулы.

В обычных условиях сухой кислород не действует на эти металлы.

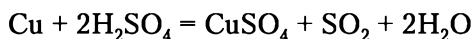
При нагревании до 375°C медь окисляется до CuO, а выше 375°C — до Cu₂O. Серебро и золото даже при высоких температурах не окисляются кислородом.

С водородом медь и ее аналоги соединений не образуют.

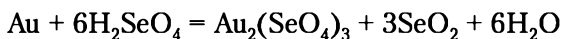
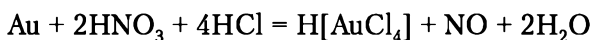
Галогены в обычных условиях на эти металлы не действуют. В присутствии паров воды медь окисляется фтором, хлором и бромом с образованием CuHal₂. При нагревании компактная медь сгорает в атмосфере хлора. Реакция с серебром идет очень медленно, а золото реагирует с хлором в виде порошка.

В ряду стандартных электродных потенциалов Cu, Ag и Au расположены после водорода, поэтому кислоты могут их окислять только за счет аниона.

Медь и серебро хорошо взаимодействуют с концентрированной H₂SO₄ при нагревании, а также с концентрированной и умеренно разбавленной HNO₃:



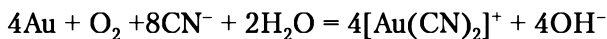
Золото же с этими кислотами не реагирует; оно растворяется в царской водке и селеновой кислоте, являющейся сильным окислителем:



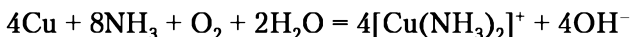
Золото также хорошо растворяется в HCl, насыщенной хлором:



В отсутствие окислителей Cu, Ag и Au устойчивы к действию щелочей, но взаимодействуют с растворами основных цианидов в присутствии кислорода:



Медь может растворяться в водных растворах NH_3 в присутствии O_2 :



9.2. Соединения меди

Если исключить формальную аналогию в стехиометрии соединений Cu(I) и щелочных металлов, то между ними очень мало сходного, что объясняется строением атома меди.

Наиболее важные соединения меди имеют следующее пространственное строение:

Cu(I) — d^{10} -конфигурация	Тетраэдрическое строение: например, $\text{CuI}(\tau)$ или $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
Cu(II) — d^9 -конфигурация	Квадратная конфигурация: в твердом оксиде CuO, комплексах $[\text{CuCl}_4]^{2-}$; искаженный октаэдр с двумя длинными <i>транс</i> -связями, например в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $\text{CuCl}_2(\tau)$

Оксид меди (I) Cu_2O красного цвета является малопрочным соединением, при нагревании от 200 до 375°C подвергается диспропорционированию:



Cu_2O обладает слабыми основными свойствами, в воде нерастворим. Соответствующий ему гидроксид может быть получен обменными реакциями с солями Cu(I).

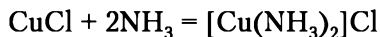
Соединения одновалентной меди диамагнитны и бесцветны. Окраска, свойственная некоторым из них, определяется окраской аниона или появлением полос переноса заряда.

В водных растворах могут существовать только очень низкие равновесные концентрации Cu(I), поэтому по отношению к воде устойчивы лишь те соединения Cu(I), которые в ней нерастворимы, — CuCl или CuCN .

Время жизни иона Cu^+ в воде обычно очень мало, но разбавленные растворы солей одновалентной меди, полученные восстановлением соединений Cu(II) с помощью соединений V(II) или Cr(II) при отсутствии воздуха, могут сохраняться несколько часов.

Хлорид и бромид Cu(I) получают при восстановлении соответствующих солей Cu(II) в кислом растворе медью. При разбавлении осаждается белый CuCl или светло-желтый CuBr . CuI можно получить разложением CuI_2 . Фторид для Cu(I) не описан. Галогениды Cu(I) нерастворимы в воде, однако в избытке галогенид-ионов их растворимость повышается, что свя-

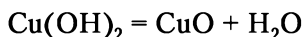
зано с образованием комплексов $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ и $[\text{CuCl}_4]^{3-}$. Для Cu(I) аквакомплексы малостойки и, следовательно, кристаллогидраты не характерны, но устойчивы амминокомплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$. Этим можно объяснить способность нерастворимых в воде галогенидов Cu(I) растворяться в аммиачных растворах:



Для соединений Cu(I) характерны реакции диспропорционирования:



Оксид меди(II) CuO — черное кристаллическое вещество, получается при термическом разложении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Выше 800°C CuO разлагается до Cu_2O .

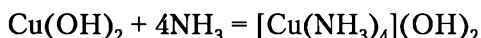
Степень окисления +2 наиболее характерна для меди. Координационные числа при этом равны 4 и 6.

Гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — вещество голубого цвета, выпадает из растворов солей Cu^{2+} при действии на них растворов щелочей.

CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ являются амфотерными соединениями с преобладанием основных свойств: они легко растворяются в кислотах, а в концентрированных растворах сильных щелочей образуют комплексные гидроксокупраты(II) $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$:



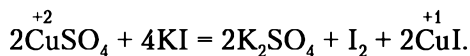
Гидроксид меди(II) растворяется и в аммиаке с образованием темно-синего раствора, что обусловлено образованием комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



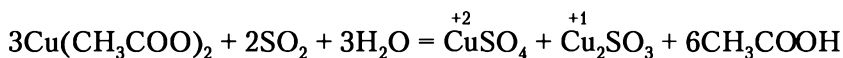
Будучи слабым основанием, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ со слабыми кислотами образует основные соли, например $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

К растворимым солям Cu(II) относятся $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Соли Cu(II) окрашены в различные оттенки от зеленого до синего цвета.

Cu(II) может проявлять окислительные свойства в реакциях с иодидами:



При действии газообразного SO_2 на кипящий концентрированный раствор $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в уксусной кислоте происходит восстановление Cu^{2+} в Cu^+ :



Растворение CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в кислотах сопровождается образованием сине-зеленого аква-иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Такую же окраску имеют кристаллогидраты, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В аквакомплексе две молекулы воды расположены намного дальше от металла, чем четыре других. Из кристаллогидратов более всего известен $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где вокруг Cu^{2+} координированы четыре молекулы H_2O и две SO_4^{2-} по оси. Пятая молекула воды играет роль мостика, связывающего за счет водородных связей молекулы H_2O плоскости и SO_4^{2-} -группу (рис. 9.1).

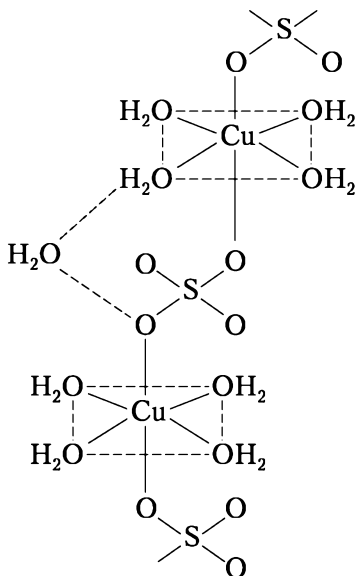


Рис. 9.1. Строение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

При дегидратации образуется почти безводный сульфат CuSO_4 .

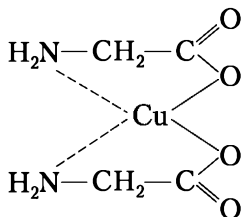
В аквакомплексе молекулы воды могут быть последовательно замещены добавлением к раствору лигандов: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и т.д. Введение пятой и шестой молекул NH_3 затруднено.

Весьма характерны для $\text{Cu}(\text{II})$ катионные комплексы, где лигандами являются органические молекулы, содержащие группу $-\text{NH}_2$: этилендиамин $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ и аминокислоты $\text{R}-\text{CH}-\text{COOH}$.



С этими молекулами образуются устойчивые хелатные комплексы, окраска которых значительно глубже. Изменение цвета связано с усилением поля лигандов в ряду $\text{OH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow$ этилендиамин, что вызывает смещение полосы поглощения из далекой красной в среднюю красную область спектра.

Хелатные комплексы $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, где en — этилендиамин, образуются легко. Примером хелатного комплекса является продукт взаимодействия $\text{Cu}(\text{II})$ с аминокислотой — гликоколом:



Значительный интерес представляют комплексы Cu(II) с многоатомными спиртами. Образование хелатных комплексов характерно для многоатомных спиртов, поэтому этой реакцией пользуются для их обнаружения (рис. 9.2).

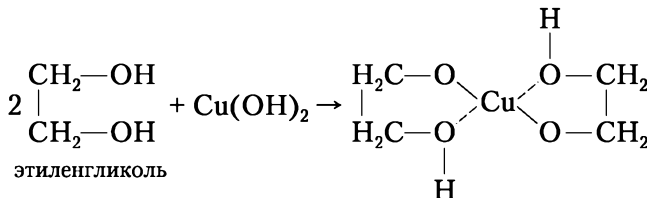


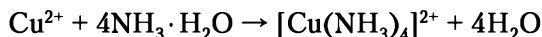
Рис. 9.2. Образование хелатного комплекса из этиленгликоля

По сравнению с Cu(I) соединения Cu(II) более устойчивые. Исключение составляет CuI_3 , который быстро разлагается с образованием CuI . Такой же неустойчивостью характеризуются Cu(CN)_2 и Cu(SCN)_2 :



Качественные реакции на ион меди(II) следующие:

- 1) летучие соли меди(II) окрашивают пламя газовой горелки в интенсивно-голубой или зеленый цвет;
- 2) соли меди(II) окрашивают раствор аммиака в темно-синий цвет:



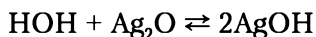
Биологическая роль меди. Медь — эссенциальный (жизненно необходимый) микроэлемент. Будучи связанной с ферментами, гормонами и витаминами, медь оказывает значительное влияние на такие фундаментальные жизненные процессы, как кроветворение, размножение, тканевое дыхание, пигментацию, рост и развитие организма, обмен углеводов, белков и жиров, окислительно-восстановительные процессы, энергетический обмен. При недостатке меди в рационе животных и человека уменьшается образование гемоглобина и развивается анемия. Медьсодержащие ферменты составляют значительную часть металлоферментов. Наибольшее применение в медицинской практике из соединений меди имеет $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наружно в качестве вяжущего и антисептического средства.

9.3. Соединения серебра

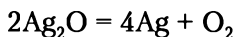
Ион Ag^+ сольватирован в водных растворах, но в твердых солях аква-ион не встречается. Этим объясняется то, что все соли серебра практически безводны. Нитрат AgNO_3 , хлорат AgClO_3 и перхлорат AgClO_4 растворимы в воде, а сульфат и галогениды (кроме AgF) нерастворимы.

Нерастворимые галогениды AgCl , AgBr имеют структуру NaCl , но связь Ag—Hal носит более ковалентный характер.

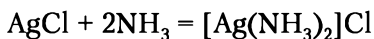
Добавление щелочи к растворимым солям серебра приводит к образованию темно-коричневого оксида Ag_2O . Этот оксид обладает слабо выраженными основными свойствами. В воде нерастворим, хотя не исключается обратимая реакция:



Гидроксид серебра AgOH также нерастворим в воде и обычно разлагается до оксида Ag_2O , который при нагревании подвергается разложению:

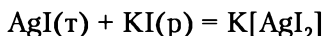


Действие H_2S на растворы солей Ag(I) приводит к образованию сульфида Ag_2S , нерастворимого в воде. Для Ag^+ весьма характерен устойчивый амминокомплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, хорошо растворимый в воде. Этим можно объяснить, что большинство соединений серебра легко растворяются в среде водного аммиака:

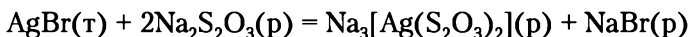


Ag(I) в своих комплексных соединениях имеет координационное число 2.

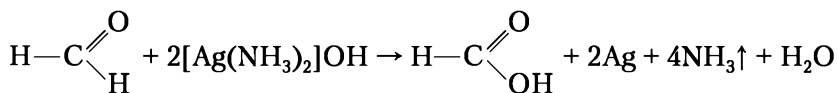
Нерастворимые в воде галогениды серебра неплохо растворяются в концентрированных растворах HNaI или галогенидах щелочных металлов:



Такая же картина наблюдается в случае цианида и сульфида. Из этих реакций большое применение находит взаимодействие галогенидов серебра с тиосульфат-ионом:



Ион Ag^+ обладает выраженными окислительными свойствами, что проявляется во взаимодействии, например, с формальдегидом (реакция серебряного зеркала):



Медицинское применение серебра. Серебро обладает бактерицидными свойствами, что связано с его инактивирующим действием на отдельные ферментные системы микроорганизмов.

В медицине издавна используются такие препараты, как кристаллический нитрат серебра (серебра нитрат) AgNO_3 (ляпис) и его водные растворы. Применяют свежеприготовленные растворы AgNO_3 наружно при эрозиях, язвах, конъюнктивите и трахоме. Он ядовит!

Давно известны также препараты коллоидного металлического серебра протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag), которые представляют собой мелкодисперсные порошки с металлическим блеском. Каждая частица таких порошков представляет собой кристаллик восстановленного металлического серебра размером менее 1 мкм с белковой оболочкой из альбумина (протаргол) или коллагена (колларгол). Белковая оболочка защищает кристаллики серебра от слипания и обеспечивает их переход в водную среду (солюбилизирует).

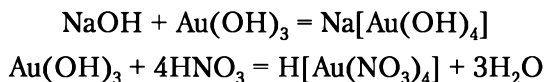
Препараты серебра применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

9.4. Соединения золота

Из бинарных соединений Au(III) известны Au_2O_3 , AuF_3 , AuCl_3 , AuBr_3 , Au_2S_3 и $\text{Au}(\text{OH})_3$. Из них в воде растворимы AuCl_3 и AuBr_3 .

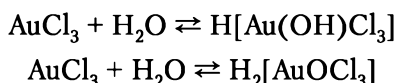
Au_2O_3 распадается при нагревании до 150°C на кислород и металлическое золото.

Оксид, гидроксид и галогениды золота являются амфотерными соединениями с преобладанием кислотных свойств:

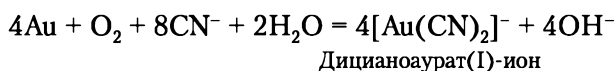


Кислотный характер галогенидов золота проявляется в их выраженной тенденции к образованию галогенауратов(III) $\text{Me}^+[\text{AuHal}_4]^-$, большинство из которых хорошо растворимы в воде.

При действии воды на AuCl_3 происходит гидролиз с образованием анионных комплексов:



Для золота характерны и цианидные комплексы, в которых степень окисления равна +1. Такой комплекс может быть получен взаимодействием металлического золота с растворами основных цианидов в присутствии O_2 :



Ион Au^{3+} является сильным окислителем:



При растворении золота в царской водке образуется тетрахлорозолотая(III) кислота (золотохлористоводородная) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, кристаллизующаяся в виде светло-желтых игл состава $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Известны хорошо кристаллизующиеся соли этой кислоты, например $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$.

Медицинское применение золота. Человечество издавна стремилось использовать один из самых благородных металлов в лечебных целях. Эти опыты были начаты еще со времен алхимиков. Один из основателей лечебной химии, или ятрохимии, Парацельс писал: «Не превращение металлов в золото должно быть целью химии, а приготовление лекарств».

Лишь очень много времени спустя соединения золота были предложены в качестве средств против туберкулеза: было известно, что *in vitro* его соединения губительно действуют на туберкулезную палочку.

В наши дни соединения золота используют для повышения сопротивляемости организма к этому заболеванию.

Очень эффективным препаратом является комплексное соединение AuNaS_2O_3 (тиосульфат золота и натрия), применяемое для лечения эритематозной волчанки. В этих же целях применяются органические соединения золота — кризолган и трифал. В СССР был синтезирован высокоэффективный препарат кризанол (от греч. *chrysos* — золото) $(\text{Au}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ для лечения волчанки, туберкулеза, проказы. Имеются сведения о весьма успешном использовании кризанола при лечении ревматоидного артрита, причем по действию кризанол превосходит известные антибиотики и кортикостероиды.

Резюме

Медь, серебро и золото в электрохимическом ряду напряжения металлов располагаются правее водорода, чем и объясняются их слабые восстановительные свойства. Такая относительная инертность объясняет их самородное нахождение в природе.

Медь относится к биогенным элементам, и основное ее содержание приходится на долю мышц. Значительные количества меди содержатся в печени и мозге. Наиболее важными с биологической точки зрения являются медьсодержащие белки, в частности цитохромоксидаза и супероксиддисмутаза. Известно, что фермент супероксиддисмутаза контролирует в организме содержание супероксидного анион-радикала (O_2^-), при гиперпродукции которого в организме нарушаются окислительно-восстановительные процессы, связанные с избытком агрессивных свободных радикалов. Из соединений меди в медицине применяется 0,25%-ный водный раствор $CuSO_4$ в качестве противовоспалительного средства при конъюнктивитах. Из соединений серебра используется нитрат, а также восстановленное коллоидное серебро (протаргол и колларгол). Из соединений золота в качестве эффективного противовоспалительного средства используют препарат кризанол, содержащий 30% золота $Au-S-CH_2CH(OH)CH_2-SO_3$.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 11-й группы (положение в периодической системе элементов, особенности электронного строения атомов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).

2. Какое пространственное строение имеют наиболее важные соединения меди?

3. В чем заключается биологическая роль меди?

4. Чем объясняется низкая растворимость большинства соединений серебра?

5. Какие соединения серебра нашли наибольшее применение в медицине и фармации?

6. В чем заключается медицинское применение золота?

Глава 10

ЭЛЕМЕНТЫ 12-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних и предвнешних электронных оболочек элементов 12-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 12-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 12-й группы в медицине и фармакологии;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 12-й группы;

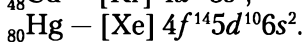
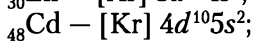
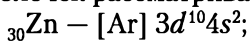
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 12-й группы.
-

10.1. Общая характеристика

Элементы цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg составляют 12-ю группу и не относятся к переходным. Каждый из перечисленных элементов в своем периоде является последним элементом d -семейства, поэтому у них завершена d^{10} -конфигурация предвнешней оболочки. Этим они отличаются от остальных d -элементов и проявляют определенное сходство с p -элементами больших периодов.

Ниже показаны электронные конфигурации предвнешних и внешних оболочек рассматриваемых элементов:



В отличие от атомов элементов группы меди предпоследняя оболочка элементов группы цинка является стабильной: из подуровня d^{10} электроны не отрываются. Валентными являются внешние ns^2 -электроны, которые в нормальном состоянии имеют противоположные спины, а при возбуждении происходит их распаривание.

Важнейшие данные об элементах 12-й группы приведены в табл. 10.1.

Из приведенных данных табл. 10.1 ясно, что первая и вторая энергии ионизации у Zn выше, чем у Cd, что связано с большим значением главного квантового числа у Cd. Увеличение этих характеристик у ртути связано с проникновением $6s^2$ -электронов внешней оболочки под экран как $5d^{10}$ -электронов, так и $4f^{14}$ -электронов. Поэтому ртуть настолько сильно отличается по своим свойствам от Zn и Cd, что ее нельзя рассматривать как элемент, сходный с ними.

Физические константы элементов группы цинка

Символ	Атомная масса	Металлический радиус атома, нм	Условный радиус иона Me^{2+} , нм	Энергия ионизации, эВ		Плотность, г/см ³
				$Me^0 \rightarrow Me^+$	$Me^+ \rightarrow Me^{2+}$	
Zn	65,38	0,139	0,083	9,39	17,96	7,13
Cd	112,41	0,156	0,099	8,99	16,91	8,65
Hg	200,50	0,160	0,112	10,43	18,75	13,546 при 20°C

У элементов данной группы высшая степень окисления равна +2, ртуть, кроме того, образует соединения, в которых проявляет степень окисления +1. Характерной особенностью этих элементов является их склонность к комплексообразованию.

Простые вещества, образованные элементами данной группы, характеризуются гексагональными кристаллическими решетками.

Ртуть — единственный металл, который в обычных условиях находится в жидком состоянии ($T_{пл} \approx -39^\circ\text{C}$).

Элементы данной группы обладают восстановительными свойствами, убывающими от цинка к ртути. В ряду стандартных электродных потенциалов цинк и кадмий расположены до водорода (стандартные потенциалы равны $-0,763\text{ В}$ и $-0,403\text{ В}$ соответственно), а ртуть — после водорода (стандартный потенциал $+0,788\text{ В}$).

В обычных условиях Zn и Cd с O_2 практически не реагируют из-за наличия пленки оксида, защищающей металл от дальнейшего окисления.

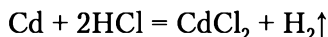
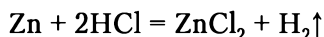
При нагревании Zn и Cd, соединяясь с O_2 , образуют оксиды ZnO и CdO.

Ртуть с кислородом может реагировать при невысокой температуре.

Zn и Cd в порошкообразном состоянии в смеси с серой при нагревании вспыхивают, а Hg реагирует с серой при растирании.

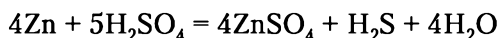
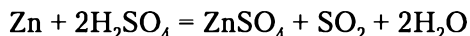
Реакция с водой для Zn и Cd из-за нерастворимой в H_2O защитной пленки оксида практически не протекает.

Zn и Cd активно реагируют с разбавленной H_2SO_4 и HCl, вытесняя водород:

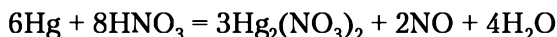


Реакция с кадмием идет медленнее, поэтому ее проводят при нагревании.

Более концентрированная H_2SO_4 восстанавливается либо до SO_2 , либо до H_2S :



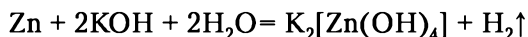
Ртуть хорошо растворяется в HNO_3 : в концентрированной образуется Hg^{2+} , а в разбавленной — $[Hg_2]^{2+}$:



Цинк взаимодействует с очень разбавленной HNO_3 , восстанавливая ее до NH_4NO_3 :



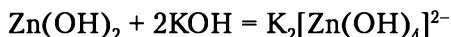
Цинк при нагревании растворяется в щелочах:



Кадмий и ртуть со щелочами не взаимодействуют.

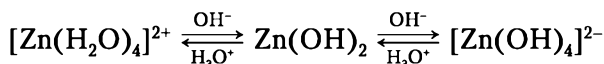
10.2. Соединения цинка

Оксид ZnO и гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — амфотерные соединения. Они легко реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей, а со щелочами образуют соли **цинкат-иона**:



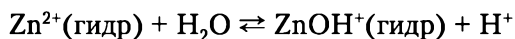
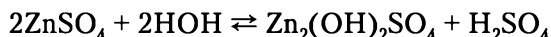
Твердые цинкаты, такие как $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, можно перекристаллизовать из концентрированных растворов.

Амфотерный характер $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и его поведение в кислых и щелочных растворах можно отразить схемой

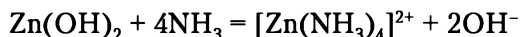


Соли кислородсодержащих кислот — нитраты, сульфаты, сульфиты, перхлораты и ацетаты — растворимы в воде.

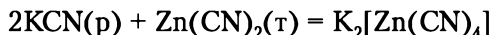
Из галогенидов ZnF_2 представляет собой вещество с ионной связью, другие галогениды имеют ковалентный характер. ZnF_2 плохо растворим в воде, остальные галогениды растворяются не только в воде, но и органических растворителях. Водные растворы солей цинка гидролизуются: аква-ион имеет кислый характер, например:



В образуемых им комплексных ионах чаще всего проявляется координационное число 4. Наиболее важными являются аммино- и цианокомплексы. Первый из них может быть получен взаимодействием $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с водным раствором NH_3 :



Цианидные комплексы получают взаимодействием солей с основными цианидами:



Галогенид-ионы кроме фтора, если они в избытке, образуют с Zn^{2+} комплексные анионы: $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$ и т.д., однако по устойчивости они скорее относятся к двойным солям.

Из соединений цинка большое практическое значение имеют ZnO (для изготовления цинковых белил); $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (для гальванического цинко-

вания); ZnCl_2 (для травления металлов); ZnS (один из немногих сульфидов, имеющих белый цвет, используется для качественного обнаружения ионов цинка, а также в качестве люминофора).

10.3. Биологическая роль цинка и кадмия

Биологическая роль цинка. Цинк — один из важнейших микроэлементов, суточная потребность в котором для взрослого человека составляет 10—15 мг. Известно, что ион Zn^{2+} входит в состав металлоферментов, число которых более 40. Наиболее изучены два: карбангидраза и карбоксипептидаза. Карбангидраза содержится в красных кровяных тельцах и катализирует процессы гидратации и дегидратации CO_2 . Карбоксипептидаза является ферментом поджелудочной железы и катализирует гидролиз пептидной связи. Этот процесс связан с биосинтезом гормона инсулина, что широко используется при лечении сахарного диабета. В настоящее время в этих целях применяют ряд препаратов, содержащих цинк и характеризующихся длительным действием: цинк-инсулин, протамин-цинк-инсулин, инсулин-кридез и др.

Из неорганических препаратов в медицинской практике применяют ZnO (цинка оксид), который обладает подсушивающим, вяжущим и антисептическим действием. Применяется наружно в виде присыпок, мазей при гнойничковых заболеваниях кожи (пиодермии), опрелостях. Цинка сульфат ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в виде растворов используется как вяжущее и антисептическое средство в глазной практике и урологии.

Биологическая роль кадмия. Кадмий — ультрамикроэлемент и обнаруживается в организмах практически всех животных (у наземных — около 0,5 мг на 1 кг массы, а у морских — от 0,15 до 3 мг/кг). Вместе с тем его относят к наиболее токсичным тяжелым металлам, он относится к 1-му классу опасности, является чрезвычайно опасным веществом. Кадмий — канцероген и является кумулятивным ядом (способен накапливаться в организме).

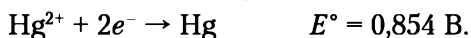
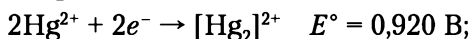
Кадмий сосредотачивается в организме преимущественно в почках и печени, при этом содержание кадмия в организме к старости повышается. Он накапливается в виде комплексов с белками, которые участвуют в ферментативных процессах. Попадая в организм извне, кадмий оказывает ингибирующее действие на целый ряд ферментов, разрушая их. Его действие основано на связывании группы $-\text{SH}$ цистеиновых остатков в белках и ингибировании SH -ферментов. Он может также ингибировать действие цинксодержащих ферментов, замещая цинк. Из-за близости ионных радиусов кальция и кадмия он может замещать кальций в костной ткани, вызывая заболевание итай-итай, что в переводе с японского означает «больно-больно».

10.4. Соединения ртути

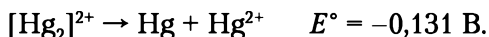
Катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$ имеет своеобразное строение: каждый такой ион состоит из двух ионов Hg^{2+} , ковалентно связанных друг с другом за счет имеющих у них двух электронов $[\text{Hg} : \text{Hg}]^{2+}$. Катион $[\text{Hg}_2]^{2+}$ образуется при восстановлении солей Hg^{2+} в водных растворах. В зависимости от природы аниона расстояния $\text{Hg}-\text{Hg}$ меняются. Минимальная длина связи характерна

для тех анионов, которые обладают наименьшей способностью к ковалентному связыванию, например для NO_3^- .

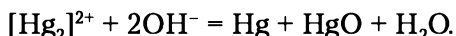
Для правильного понимания химии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ важное значение имеют величины потенциалов в следующих процессах:



Для реакции диспропорционирования

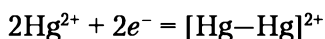
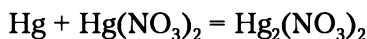


Эти значения показывают, что окисление ртути до Hg^+ можно осуществлять такими окислителями, потенциалы которых лежат в пределах от $-0,79$ до $-0,85$ В. Поскольку такие окислители подобрать сложно, то обычно используют 50%-ный избыток ртути, так как металлическая ртуть восстанавливает Hg^{2+} до $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Следует учесть, что любые реагенты, которые понижают активность Hg^{2+} в большей степени, чем $[\text{Hg}_2]^{2+}$, будут способствовать реакции диспропорционирования. Так, добавление ионов OH^- к раствору $[\text{Hg}_2]^{2+}$ приводит к реакции

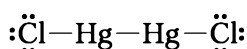


Для ртути(I) известны оксид Hg_2O , галогениды Hg_2Hal_2 , нитрат $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и некоторые другие, большинство из которых бесцветны и труднорастворимы в воде.

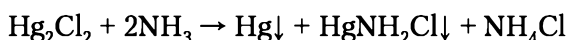
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ образуется при восстановлении $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ металлической ртутью:



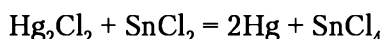
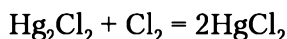
Hg_2Cl_2 (каломель) в воде нерастворим. Молекула имеет линейную ковалентную структуру:



По формированию Hg_2Cl_2 и изменению его цвета от белого до черного при добавлении раствора NH_3 судят о наличии $[\text{Hg}_2]^{2+}$ в анализируемом растворе (качественная реакция на $[\text{Hg}_2]^{2+}$). В этой реакции диспропорционирования образуются мельчайшие частицы ртути (черного цвета) и амидохлорида Hg^{2+} (белого цвета):

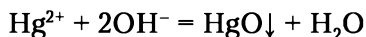


Соединения $[\text{Hg}_2]^{2+}$ проявляют и окислительные, и восстановительные свойства, что определяется характером партнера по реакции



Соединения Hg(II) обладают ярко выраженной тенденцией образовывать ковалентные связи. Например, ковалентный HgS , представляющий собой кристаллическое вещество, гораздо хуже растворим, чем ZnS или CdS .

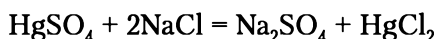
Оксид HgO в виде желтого осадка выделяется из растворов солей Hg^{2+} при действии на них щелочей:



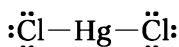
$\text{Hg}(\text{OH})_2$ не получен. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) хорошо растворим в воде. В разбавленных растворах в отсутствие кислоты эта соль гидролизуетсся с образованием белого осадка — основного нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)\text{OH}$ (или $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$):



Хлорид ртути(II) HgCl_2 — белое кристаллическое вещество, растворимое в воде (при 20°C 6,6 г в 100 г H_2O). Его получают растворением ртути в горячей концентрированной H_2SO_4 с последующим нагреванием сухого HgSO_4 с NaCl :



HgCl_2 очень слабо гидролизуетсся, что связано со строением молекулы, имеющей линейную ковалентную структуру:



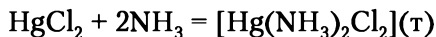
На свету одновременно с реакцией гидролиза протекает и реакция фотоллиза с образованием каломели:



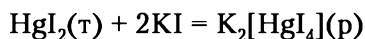
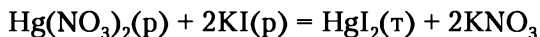
В разбавленных растворах HgCl_2 реагирует с NH_3 с образованием нерастворимого амидохлорида (реакция аммонолиза):



При большом избытке NH_3 и в присутствии NH_4Cl образуются аммиакаты ртути(II) — $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{NO}_3)_2$. В очень концентрированных растворах NH_4Cl происходит образование нерастворимого осадка $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



Катион $\text{Hg}(\text{II})$ образует комплексные анионы в присутствии галогенид-анионов и CN^- : $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$. В аналитической химии для обнаружения катиона Hg^{2+} широко пользуются образованием комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, получение которой сводится к следующим реакциям:

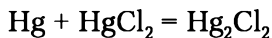


HgI_2 осаждается в виде оранжево-красного осадка, который в избытке KI растворяется, образуя бесцветный раствор комплексной соли тетраиод-меркурата(II) калия, известной под названием реактива Несслера.

Хлорид ртути(II) (ртути дихлорид) HgCl_2 (сулема) — очень ядовитое соединение. Обладает дезинфицирующим действием, избирательно действуя на микроорганизмы. Применяется наружно в больших разведениях (1 : 1000

и 2 : 1000). Для отличия от растворов других веществ растворы сулемы обычно окрашивают в красный или синий цвет.

Хлорид ртути(I) (моноклорид ртути) Hg_2Cl_2 (каломель) — ядовитое соединение. Получают нагреванием смеси металлической ртути с сулемой:



Применяется преимущественно наружно в мазях и присыпках.

Ртуть при обычных условиях — жидкий металл, который способен растворять другие металлы. При этом образуются твердые сплавы — амальгамы. В стоматологии для пломбирования зубов издавна применяли амальгамы серебра и кадмия. Они химически инертны, легко размягчаются при нагревании и поэтому легко формируются.

Жидкая ртуть используется в ряде приборов, применяемых в медицине. Например, для измерения артериального давления, в медицинских термометрах. В настоящее время соединения ртути в медицинской практике не применяются из-за их высокой токсичности.

Резюме

Zn, Cd и Hg являются своеобразной границей между *d*- и *p*-элементами. Характеризуясь близкими значениями электроотрицательностей (1,6 и 1,7), цинк и кадмий проявляют близкие химические свойства. Различия между цинком и кадмием заключается в том, что оксид и гидроксид кадмия не являются амфотерными соединениями. Ртуть в отличие от цинка и кадмия в электрохимическом ряду напряжения металлов стоит после водорода и меди, чем и можно объяснить высокую химическую инертность этого металла.

Цинк относится к биогенным элементам и входит в состав более 40 металлоферментов — преимущественно гидролаз. Кадмий и ртуть относятся к чрезвычайно токсичным элементам: интоксикация кадмием и (или) ртутью приводит к нарушению минерального состава костей, так как из-за близости ионных радиусов этих элементов с ионом кальция происходит замещение последнего, и следствием этого является снижение прочности костей. Токсическое воздействие элементов 12-й группы на организм связано с тем, что катионы этих металлов взаимодействуют с сульфгидрильными группами ($-\text{SH}$) аминокислот, белков и ферментов, а это приводит к снижению активности ферментов и свертыванию белка. Данное свойство особенно характерно для ртути.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 12-й группы (положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).
2. В чем заключается особенность поведения гидроксида цинка в кислых и щелочных растворах?
3. Укажите биологическую роль соединений цинка для организма человека.
4. В чем заключаются отличия физических и химических свойств ртути от других элементов 12-й группы?
5. Почему в настоящее время соединения ртути в медицинской практике не применяются?

Глава 11

ЭЛЕМЕНТЫ 13-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 13-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 13-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 13-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 13-й группы;

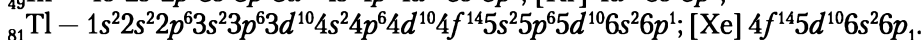
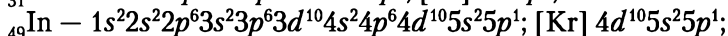
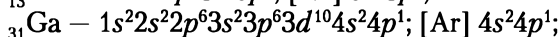
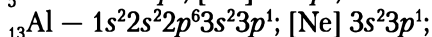
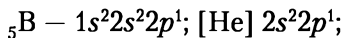
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 13-й группы.
-

11.1. Общая характеристика

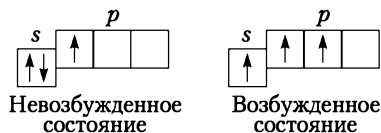
Типические элементы — бор В и алюминий Al, а также галлий Ga, индий In и таллий Tl составляют 13-ю группу. Внешние электронные оболочки (конфигурация $\dots ns^2np^1$) содержат по три электрона, из которых два спаренных (ns^2 -электроны) и один p -электрон. Предвнешняя оболочка бора содержит два электрона, алюминия — восемь, а галлия, индия и таллия — по 18, поэтому последние три элемента выделяют в отдельную группу — группу галлия.

Электронные конфигурации атомов элементов данной группы представлены ниже:



В нормальном, невозбужденном состоянии все рассматриваемые элементы должны проявлять ковалентность 1 (например, ВН, AlН и др.), однако соединения, где эти элементы проявляют степень окисления +1, неустойчивы. Алюминий образует такие соединения только в газовой фазе при высокой температуре (например, AlCl). Известны некоторые соединения, где галлий и индий проявляют степень окисления +1. Так, соединение GaCl_2 , называемое дихлоридом галлия, на самом деле представляет собой $\text{Ga}[\text{GaCl}]$. Наиболее устойчивыми соединениями являются те, в которых элементы проявляют степень окисления +3.

При возбуждении один из s -электронов переходит в свободную ячейку p -подуровня, т.е. на внешней оболочке электроны становятся неспаренными. Такое состояние соответствует ковалентности 3, а в соединениях степень окисления соответствует +3:



Некоторые важнейшие характеристики этих элементов приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Физические константы элементов 13-й группы

Символ	Атомная масса	Металлический радиус, нм	Ковалентный радиус атома, нм	Условный радиус иона Э^{3+} , нм	Ионизационный потенциал $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{3+}$, эВ	Атомный объем, см^3
B	10,81	0,091	0,088	0,020	8,298	3,2 (аморф.) 4,50 (крист.)
Al	26,98	0,143	0,126	0,057	5,936	9,98
Ga	69,72	0,139	0,127	0,062	5,998	11,60
In	114,82	0,166	0,144	0,092	5,786	15,50
Tl	204,30	0,171	—	0,105	6,108	17,24

Металлические радиусы атомов и ионизационные потенциалы изменяются не монотонно, так как у галлия, индия и таллия предвнешние уровни содержат по 18 электронов. Условные радиусы положительных ионов Э^{3+} увеличиваются от бора к таллию. Атомный объем как функция плотности также увеличивается от В к Тl. С увеличением заряда ядра от В к Тl металлические свойства увеличиваются.

Бор — неметалл, тогда как Al, Ga, In и Тl — металлы. Если бор проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства, то остальные элементы этой группы проявляют только восстановительные свойства. Бор не образует катионов, потому что энтальпии ионизации бора так велики, что энтальпии образования решетки или энтальпии гидратации не могут компенсировать такие затраты энергии. Обычно бор образует три ковалентные связи с использованием трех sp^2 -гибридных орбиталей, лежащих в плоскости под углом 120° . Соединения бора типа BX_3 координационно ненасыщены и ведут себя как сильные кислоты Льюиса.

Лишь в очень немногих случаях бор по свойствам близок к алюминию и остальным элементам группы, а в большинстве случаев он похож на кремний (диагональное сходство в периодической системе).

Элементы 13-й группы образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$: кислотный B_2O_3 , амфотерные Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 и основной Tl_2O_3 . В щелочах B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 растворяются легко, In_2O_3 растворяется трудно, а Tl_2O_3 совсем не растворяется. Оксиду B_2O_3 соответствует слабая кислота H_3BO_3 , гидроксиды же $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$ амфотерны. Кислотные свойства у $\text{Ga}(\text{OH})_3$ выражены сильнее, чем у $\text{Al}(\text{OH})_3$, а кислотные свойства у $\text{In}(\text{OH})_3$ выра-

жены слабо. Гидроксид $Tl(OH)_3$ обладает основными свойствами. Если для галлия и индия наиболее характерными и устойчивыми являются оксиды и гидроксиды, отвечающие степени окисления металлов +3, то для таллия более типичны Tl_2O и $TlOH$.

Галлий, индий и таллий располагаются непосредственно после семейств *d*-элементов, поэтому на их свойствах сказывается *d*-сжатие, о чем свидетельствует уменьшение атомных радиусов от Al к Ga и увеличение энергии ионизации. На свойствах Tl сказывается еще и *f*-сжатие.

С увеличением заряда ядра участие наружных $5s^2$ -электронов в образовании связей уменьшается; электронная пара $6s^2$ особо инертна. Поэтому если для алюминия, галлия наиболее характерна степень окисления +3, то для таллия более устойчивы соединения со степенью окисления +1. Индий чаще проявляет степень окисления +3.

Гидрид бора BH_3 аналогичен гидриду кремния SiH_4 , гидриды AlH_3 , GaH_3 и InH_3 полимерны. Все элементы 13-й группы образуют комплексные соединения.

11.2. Бор

Историческая справка

Бор открыт в 1808 г. Два выдающихся французских исследователя Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Тенар «отняли» воду у борной кислоты и на полученный оксид подействовали металлическим калием. Новое вещество совершенно не походило на исходные вещества. Исследователи объявили об открытии нового элемента. Некоторое время спустя Х. Дэви получил бор при электролизе расплавленного B_2O_3 . В 1815 г. В. М. Севергин ввел в литературу название бор.

Бор принадлежит к числу распространенных элементов: содержание его в земной коре составляет приблизительно $6 \cdot 10^{-4}\%$. В природе встречаются следующие соединения бора: борная кислота H_3BO_3 и ее соли, минерал да-толит $CaHBSiO_5$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, борокальцит $CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$, борацит $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl_2$. Эти соединения бора следует рассматривать как производные борной кислоты и полиборных кислот.

В чистом виде получить бор чрезвычайно трудно, так как высокая температура плавления ($2250^\circ C$ для β -ромбической модификации бора) сочетается у него с коррозионными свойствами в жидком состоянии. Бор 95–98%-ной чистоты можно получить в виде аморфного порошка восстановлением B_2O_3 магнием с последующей очисткой продукта реакции водными растворами $NaOH$, HCl и HF .

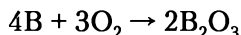
Свойства бора и его соединений. К настоящему времени описано два аллотропических видоизменения бора: аморфный и кристаллический. Аморфный бор представляет собой бурый порошок без запаха и вкуса. Плохо проводит теплоту и электрический ток. Кристаллический бор — гранатово-красные кристаллы квадратной системы, хрупкие и твердые.

Необходимо отметить, что поскольку бор обладает очень высоким сродством к другим элементам, то пока не удалось получить бор без посторонних примесей, однако самые незначительные примеси (десятые и сотые доли процента) очень существенно влияют на свойства элемента. Например,

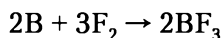
температура плавления кристаллического бора по данным одних исследователей равна 2075°С, а других — 2300°С. До сих пор не установлено, сколько же аллотропических видоизменений образует бор.

Бор обладает и свойствами восстановителя, и свойствами окислителя, напоминая углерод и кремний.

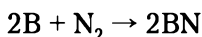
На воздухе бор не реагирует с кислородом. При нагревании до 700°С бор сгорает, образуя оксид:



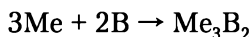
При комнатной температуре бор реагирует только с фтором:



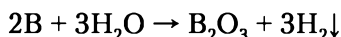
Взаимодействуя с азотом при температуре выше 900°С, бор образует нитрид:



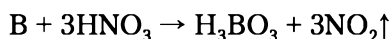
Взаимодействие с металлами также протекает при высоких температурах. При этом образуются бориды металлов:



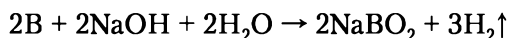
Вода на холоде не действует на бор, но окисление парами воды при 550°С и выше протекает с выделением водорода:



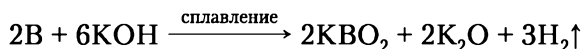
Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют бор до борной кислоты:



Аморфный бор медленно реагирует с крепкими растворами щелочей при нагревании:



Кристаллический бор устойчив к действию щелочей. Лишь расплавленные щелочи в присутствии окислителей взаимодействуют с кристаллическим бором:

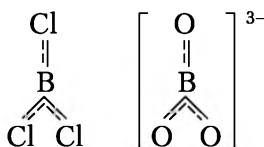


Бор с водородом непосредственно не взаимодействует, но бороводороды (бораны) могут быть получены при действии HCl на борид магния Mg_3B_2 . При этом образуется смесь, содержащая B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{10} и $\text{B}_{10}\text{H}_{11}$.

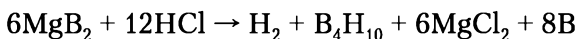
В зависимости от числа σ -связей координационное число бора равно 4 или 3, что соответствует sp^2 -гибридизации его валентных орбиталей.

Данная гибридизация обуславливает плоское треугольное строение молекул, комплексов и структурных единиц соединений бора. По аналогии с атомом углерода sp^2 -гибридное состояние стабилизируется благодаря не локализованной π - π -связи, которая образуется за счет свободной $2p$ -орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанных с ним ато-

мов. Этим объясняются частичная двоевязанность, упорядочение связи и уменьшение межъядерного расстояния:



Гидриды бора относятся к молекулярным гидридам, которые называются боранами (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$). Их получают взаимодействием Mg_3B_2 с кислотами, термоллизом B_2H_6 при различных условиях:



Простейшее водородное соединение BH_3 в обычных условиях не существует, что объясняется его координационной ненасыщенностью и невозможностью образования делокализованной π -связи, поскольку она могла бы стабилизировать sp^2 -гибридное состояние атома бора. При сочетании этих молекул друг с другом происходит координационное насыщение атома бора.

Строение боранов не похоже на строение, например, углеводородов. Ни в одном из боранов нет такого количества электронов, которое было бы достаточно для образования обычных двухцентровых двухэлектронных связей между всеми соседними парами атомов. Следовательно, бороводороды являются электронодефицитными соединениями. Так, в диборане B_2H_6 общее число валентных электронов равно 12. Этого количества явно не хватает для образования восьми обычных двухэлектронных двухцентровых связей, поэтому образуются двух- и трехцентровые связи (рис. 11.1).

В молекуле B_2H_6 концевые BH_2 -группы расположены в одной плоскости, а атомы водорода и бора связаны двухцентровыми двухэлектронными связями. Атом бора в каждой из BH_2 -групп еще имеет один электрон и две гибридные орбитали для образования других связей. Плоскость этих орбиталей перпендикулярна плоскости NBH . Если две такие группы приближаются друг к другу, а атомы водорода располагаются в плоскости четырех ва-

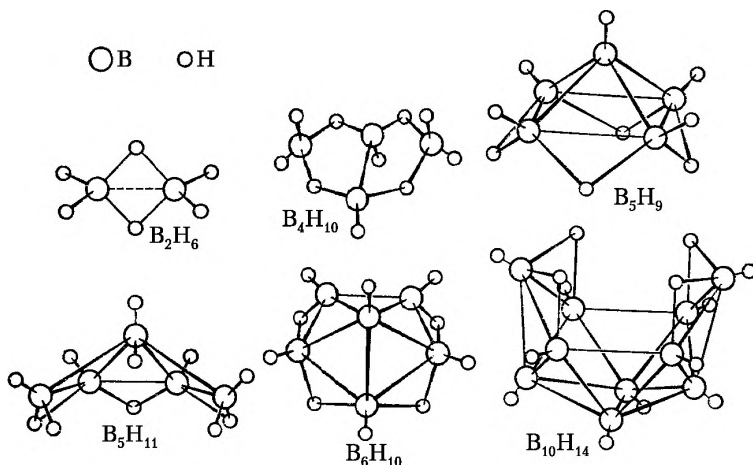


Рис. 11.1. Структура некоторых боранов

кантных орбиталей, то образуются две связи В—Н—В. Для их возникновения необходимо всего четыре электрона. По одному электрону дает каждый атом водорода и по одному — каждая из ВН_2 -групп. Центральные атомы водорода располагаются симметрично над и под плоскостью и объединены с атомами бора трехцентровой двухэлектронной связью.

В молекулах остальных боранов кроме двухцентровых связей В—Н и трехцентровых связей В—Н—В образуются также связи В—В. На рис. 11.2 показаны структурные формулы $\text{В}_2\text{Н}_6$ и $\text{В}_4\text{Н}_{10}$.

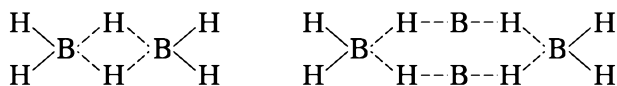
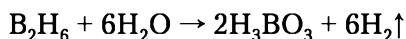


Рис. 11.2. Структура $\text{В}_2\text{Н}_6$ и $\text{В}_4\text{Н}_{10}$

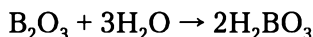
Диборан $\text{В}_2\text{Н}_6$ — газ, самопроизвольно загорающийся на воздухе. Легко гидролизуется водой с образованием борной кислоты и H_2 :



Диборан широко используется в качестве универсального реагента для синтеза борорганических соединений. Большинство боранов — очень токсичные вещества.

Бороводороды по многообразию их производных и большой практической значимости приближаются к углеводородам. Необходимо отметить, что бороводороды все шире используются как топливо.

Оксид бора $\text{В}_2\text{О}_3$ в природе в свободном состоянии не встречается. Он может существовать в виде нескольких модификаций. В аморфном виде по внешнему виду $\text{В}_2\text{О}_3$ представляет собой стекловидную гигроскопичную массу, растворяется в воде с образованием борной кислоты $\text{Н}_3\text{ВО}_3$:



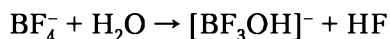
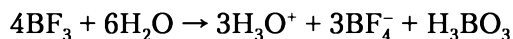
В кристаллах $\text{В}_2\text{О}_3$ атомы бора располагаются внутри равностороннего треугольника ВО_3 . Иногда встречаются и тетраэдрические фрагменты ВО_4 .

Металлические соединения бора — **бориды** имеют различный состав: $\text{М}_4\text{В}$, $\text{М}_2\text{В}$, МВ , $\text{М}_3\text{В}_4$, МВ_2 , МВ_6 . Так, хром образует бориды состава $\text{Cr}_4\text{В}$, $\text{Cr}_2\text{В}$, CrВ , $\text{Cr}_3\text{В}_4$, CrВ_2 .

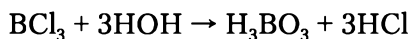
Структура боридов существенно изменяется по мере увеличения содержания бора. Так, в бориде типа $\text{М}_3\text{В}_2$ атомы бора связаны попарно, в МВ — в цепи, в $\text{М}_3\text{В}_4$ атомы бора образуют двоянные цепи, в МВ_2 — сетки из шестичленных колец и т.д.

Тригалогениды бора — соединения бора со всеми галогенами. Молекулы ВНal_3 имеют форму плоского треугольника, где атом бора расположен в центре. В этом случае атом бора находится в sp^2 -гибридном состоянии.

Агрегатные состояния галогенидов бора изменяются от газообразного (BF_3) к твердому (BI_3) через жидкости (BCl_3 и ВВr_3). Устойчивость галогенидов уменьшается от фторида к иодида. Все галогениды бора являются кислотами Льюиса. Они легко взаимодействуют с большинством оснований Льюиса, таких как H_2O , амины, спирты. При взаимодействии с ионом F^- образуется ион BF_4^- . BF_3 в отличие от других галогенидов гидролизу подвергается частично:



BCl_3 и BBr_3 полностью гидролизуются водой, что характеризует их как сильные кислоты Льюиса:



Реакции гидролиза галогенидов бора протекают необратимо.

Взаимодействие с аммиаком приводит к возникновению связи В–N по донорно-акцепторному механизму (рис. 11.3).

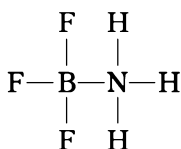
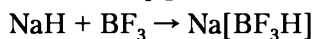
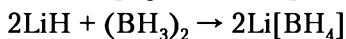
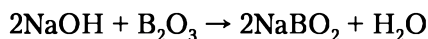


Рис. 11.3. Структура $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$

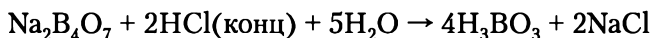
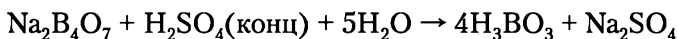
Поскольку бинарные соединения бора (B_2O_3 , B_2H_6 и BNaI_3) являются кислотными, то при взаимодействии с основаниями образуются обычно анионные комплексы:



Тетрагидроборонат-анион, или борогидрид-анион, $[\text{BH}_4]^-$ — простейший в ряду борогидридных анионов. $[\text{BH}_4]^-$ является хорошим восстанавливающим агентом и донором гидрид-иона H^- . Известны борогидриды многих металлов — $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{BH}_4]$, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ и т.д. Большинство борогидридов имеет ионное строение, а $[\text{BH}_4]^-$ соответствует sp^3 -гибридному состоянию бора и имеет тетраэдрическое строение. Аналогичное строение имеют и другие анионные комплексы: фтороборат $[\text{BF}_4]^-$, фторогидроксоболаты $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, фторогидридобораты $[\text{BF}_3\text{H}]^-$, $[\text{BF}_2\text{H}_2]^-$.

Тетрафторобораты по кристаллической структуре и растворимости напоминают соответствующие соли хлорной кислоты — перхлораты. Такие фторобораты, как $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ и $\text{Cs}[\text{BF}_4]$, труднорастворимы, остальные хорошо растворимы в воде.

Ортоборная кислота H_3BO_3 встречается в природе, но может быть получена под действием кислот на тетраборат натрия:

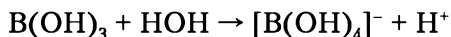


Ортоборная кислота плохо растворяется в холодной воде, при нагревании растворимость повышается (при 20°C — 4%, 100°C — 29%).

При охлаждении водных растворов ортоборная кислота кристаллизуется в виде бесцветных чешуйчатых кристаллов с характерным перламутровым блеском.

Ортоборная кислота относится к слабым кислотам, она слабее угольной и сероводорода. Кислотные свойства H_3BO_3 обусловлены не отщеплением

протона, а присоединением ионов OH^- , следовательно, она ведет себя как кислота Льюиса:



Ортоборная кислота H_3BO_3 , или ортоборат водорода, при нагревании теряет воду, переходя в полимерные метабораты водорода HBO_2 и далее в B_2O_3 :



В ортоборной кислоте субъединицы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны друг с другом водородными связями и образуют бесконечные слои с симметрией, близкой к гексагональной (рис. 11.4).

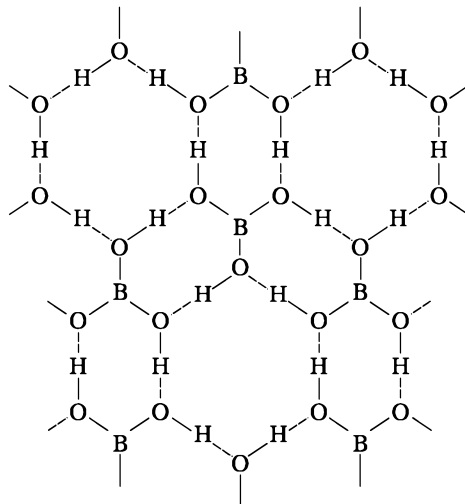


Рис. 11.4. Структура $\text{B}(\text{OH})_3$

Соли борных кислот в своем большинстве полимерны. Так, в кристаллах KBO_2 , NaBO_2 присутствует циклический метаборатный анион $(\text{BO}_2)_3^{3-}$, а в $\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ и LiBO_2 — полиметаборатный анион $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, образующий бесконечные цепи в виде зигзагов (рис. 11.5).

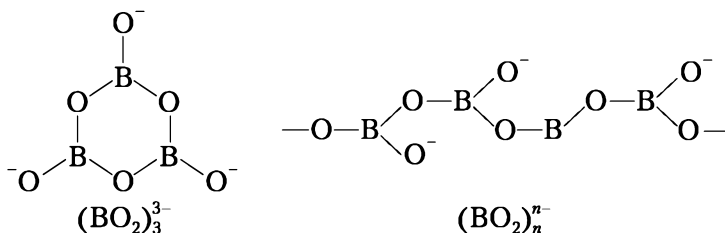


Рис. 11.5. Структура полиметаборатного аниона $(\text{BO}_2)_n^{n-}$

Эти анионы состоят из плоских треугольных структурных единиц BO_3 . Борная кислота и бораты образуют устойчивые комплексы с полиоксисоединениями, при этом кислотные свойства борной кислоты усиливаются. Примером может служить образование комплекса с глицерином (рис. 11.6).

Вследствие усиления кислотных свойств образовавшуюся глицероборную кислоту можно непосредственно титровать, например NaOH .

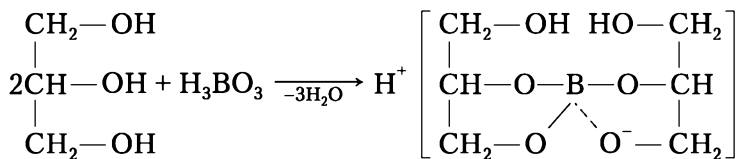


Рис. 11.6. Структура комплекса борной кислоты с глицерином

Аналогичный процесс наблюдается при растворении в глицерине тетрабората натрия (рис. 11.7).

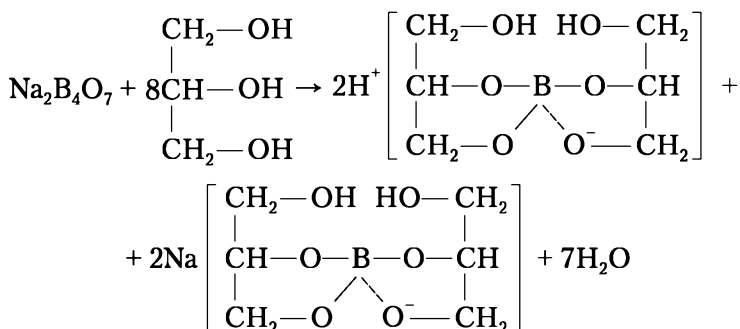
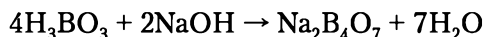


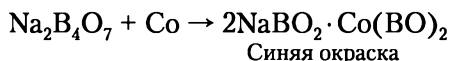
Рис. 11.7. Структура комплекса тетрабората натрия с глицерином

В аналитической химии реакции, представленные на рис. 11.6, 11.7, широко используют для количественного определения борной кислоты.

Тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть получен при взаимодействии борной кислоты с NaOH :

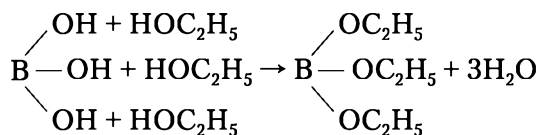


При прокаливании буры с солями хрома, кобальта и других металлов образуются двойные полиметабораты, представляющие собой окрашенные в характерные цвета стекла:



Эта особенность широко применяется в аналитической химии *d*-элементов.

В последние годы значительно расширилась химия борорганических соединений. Одноатомные спирты легко взаимодействуют с борной кислотой с образованием эфиров аналогично глицерину:



В реакции в качестве влагоотнимающего агента используется концентрированная серная кислота, образующееся при этом летучее соединение (борноэтиловый эфир) окрашивают пламя в зеленый цвет. Данную реакцию применяют для обнаружения борной кислоты.

Дальнейшие исследования показали, что помимо соединений типа эфиров можно получить соединения, в которых бор непосредственно связан

с атомом углерода. Этот класс веществ называется **карборанами**, или **бороуглеродами**. Так, один из представителей этого класса соединений барен имеет состав $C_2B_{10}H_{12}$. Изомерное ему вещество необарен отличается взаимным расположением составляющих атомов. Молекула барена характеризуется тем, что атомы углерода, подобные атомам бора, принимают участие в трехцентровых связях. Атомы водорода в барене легко замещаются, напоминая углеводороды. Барены обладают значительной термической и химической стойкостью, не растворяются в щелочах и спиртах, устойчивы к окислителям. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что химия карборанов по своим возможностям приближается к органической химии, что является подтверждением большого будущего элемента с порядковым номером 5.

Применение бора и его соединений. Бор относится к числу жизненно важных элементов. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве значительно уменьшаются урожаи многих культур, причем нехватка бора особенно сказывается на семенах. В растениях бор влияет на углеводный и белковый обмен. Для пополнения почвы обычно вносят борные удобрения под лен, хлопчатник, овощные и плодово-ягодные культуры. К сожалению, до сих пор нет четкого представления о биологической роли бора. Медицина ограничивается применением двух соединений — борной кислоты и тетрабората натрия — наружно в качестве антисептических средств.

Чистый бор широко используется в атомных реакторах для захвата замедленных (тепловых) нейтронов, служащих возбудителями цепной ядерной реакции, а также для повышения износостойкости и жаропрочности сплавов на основе черных и цветных металлов.

11.3. Алюминий

Историческая справка

Алюминий в металлическом состоянии был впервые получен Г. Эрстедом в 1825 г. восстановлением безводного хлорида алюминия амальгамой калия. В 1827 г. Ф. Вёлер, усовершенствовав метод, заменил амальгаму металлическим калием.

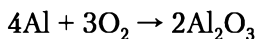
Алюминий — самый распространенный в природе металл (общее содержание в земной коре составляет около 8%). Он входит в состав силикатов (шпаты, слюды), а также глин, образующихся из полевых шпатов при их естественном разрушении. Из соединений алюминия наибольшее значение имеют Al_2O_3 (корунд, рубин, сапфир), ортоклаз $KAlSi_3O_{10}$, альбит $NaAlSi_3O_{10}$, анортит $Ca(AlSiO_4)_2$, нефелин $KNaAlSiO_4$, криолит Na_3AlF_6 , боксит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$.

Современный промышленный способ получения алюминия сводится к электролизу оксида алюминия Al_2O_3 . Последний не проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления, поэтому его растворяют в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с одновременной добавкой фторидов (CaF_2 , MgF_2 или AlF_3).

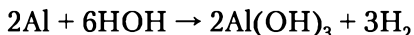
Свойства алюминия и его соединений. Алюминий — серебристо-белый металл, имеющий гранецентрированную решетку. Плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$. Он относится к легким металлам и обладает высокой электро- и теплопроводностью.

Атом алюминия, имеющий электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, имеет значительно большие металлический и ионный радиусы, чем бор, но характеризуется меньшей энергией ионизации. Поэтому у алюминия явно преобладают металлические признаки, а неметаллические выражены в меньшей степени, чем у бора.

Для алюминия, как и для бора, более характерна степень окисления +3, а координационные числа равны 4 и 6. Обладая большим сродством к кислороду, алюминий очень легко окисляется с образованием оксида Al_2O_3 :

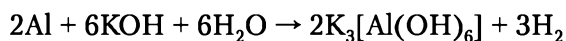
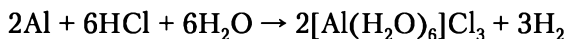


На воздухе в результате такого окисления на поверхности алюминия образуется защитная пленка оксида, плотно связанная с поверхностью металла. Этим и объясняется высокая стойкость алюминиевых изделий в атмосферных условиях, по отношению к морской воде и т.д. Пленка оксида предохраняет металл от дальнейшего окисления. Если снять слой оксида с поверхности металла, то алюминий энергично реагирует с водой, вытесняя водород:

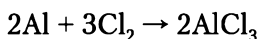


В концентрированных азотной и серной кислотах на холоде алюминий пассивируется вследствие образования защитной пленки Al_2O_3 . С другими же минеральными кислотами алюминий взаимодействует легко, вытесняя водород и образуя катионные комплексы.

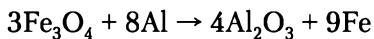
Будучи амфотерным, алюминий легко взаимодействует и с растворами кислот и щелочей, образуя катионные и анионные комплексы, вытесняя при этом водород:



При комнатной температуре алюминий реагирует с галогенами, образуя соли соответствующих галогеноводородных кислот:



Алюминий восстанавливает многие металлы из их оксидов. Это свойство алюминия находит широкое применение для получения металлов (алюминотермия):



Оксид алюминия Al_2O_3 существует в виде нескольких полиморфных модификаций, структура которых зависит от условий получения. Имеются две безводные формы — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обе формы построены как плотные упаковки оксид-ионов, но различаются положением катионов.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется ромбоэдрической решеткой; в его кристаллах наблюдается октаэдро-тетраэдрическая координация. Эта форма устойчи-

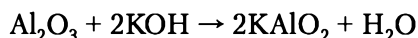
ва при высоких температурах, но в то же время термодинамически неустойчива при низких температурах. Встречается в природе в виде минерала корунда. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — твердое вещество, устойчивое к действию кислот и не способное к гидратации.

γ -Форма легко поглощает воду и растворяется в кислотах. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет амфотерный характер, причем основные свойства выражены сильнее, чем кислотные.

Al_2O_3 при взаимодействии с растворами щелочей образует гидроксиалюминаты:



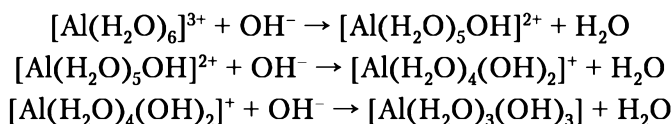
Сплавление Al_2O_3 со щелочами приводит к образованию метаалюминатов:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ — полимерное соединение, имеющее слоистую кристаллическую решетку, где слои состоят из октаэдров и соединены между собой водородными связями.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ может быть в двух видоизменениях: в кристаллической форме — бесцветные кристаллы моноклинической системы, или в аморфной — белый студенистый осадок, получаемый при осаждении гидроксида из растворов солей алюминия щелочами.

Получение $\text{Al}(\text{OH})_3$ состоит из последовательных стадий замещения молекул воды в аквакомплексе на ионы OH^- :



Одновременно с этим процессом происходит полимеризация, приводящая в конечном итоге к образованию осадка переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11.8).

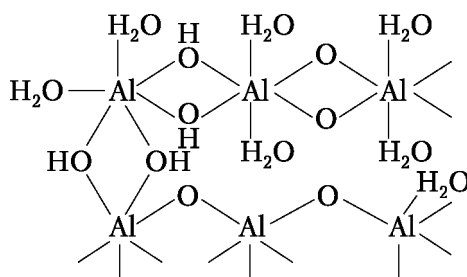


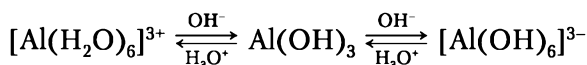
Рис. 11.8. Структура $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Со временем осадок постепенно переходит в кристаллический $\text{Al}(\text{OH})_3$. При прокаливании $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постепенно теряет воду, превращаясь в конечном итоге в Al_2O_3 . В процессе дегидратации получают промежуточные соединения, структура которых зависит от исходного продукта и условий обезвоживания. Некоторые из них содержат мостики OH и поэтому легко растворяются в кислотах и щелочах. В других же эти OH -группы за-

мещены на атомы О, поэтому они химически малоактивны и со щелочами взаимодействуют лишь при сплавлении. $\text{Al}(\text{OH})_3$ практически нерастворим в воде и является типичным амфотерным гидроксидом. Взаимодействуя с кислотами и щелочами, он образует комплексные катионы или анионы соответственно:



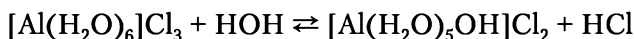
Способность к образованию комплексных катионов и анионов можно представить схемой



Из кислых растворов соли алюминия кристаллизуются в виде кристаллогидратов, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Галогениды алюминия известны для всех четырех галогенов. AlF_3 является высокоплавким ионным соединением, а AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3 имеют более низкие температуры плавления. В парах AlCl_3 димерен. Димерная структура преобладает в газовой фазе при температурах, близких к температуре кипения. Дальнейшее нагревание приводит к диссоциации с образованием тригональных мономерных молекул. За исключением AlF_3 , остальные галогениды алюминия относятся к сильным кислотам Льюиса.

Галогениды алюминия (кроме AlF_3) в отличие от типичных солей обладают большей реакционной способностью. При взаимодействии с водой они гидролизуются, что сопровождается значительным выделением теплоты. Гидролиз обычно неполный и обратимый, а реакция среды кислая:



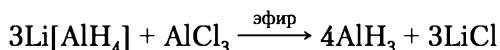
Комплексные соединения алюминия могут быть катионными, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, анионными, например $[\text{AlF}_6]^{3-}$, или нейтральными, например $\text{AlCl}_3[(\text{NH}_3)_3]_6$.

В анионных комплексах, образованных AlF_3 , координационное число может быть равно 4, 5, 6, что соответствует галогеналюминитам типа $\text{Me}_3^+[\text{AlF}_6]$, $\text{Me}_2^+[\text{AlF}_5]$ и $\text{Me}^+\text{AlHal}_4$. Наиболее устойчивым является криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, кристаллы которого образованы ионами Na^+ и $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Аллюминаты типа $\text{Me}_2^+[\text{AlF}_5]$ и $\text{Me}^+\text{AlHal}_4$ образованы полимерными фтораллюминатными комплексами.

В хлоро-, бром- и иодоаллюминатах координационное число алюминия обычно равно 4, например $\text{K}[\text{AlCl}_4]$.

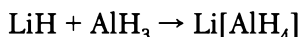
Фтороаллюминаты щелочных металлов в воде растворяются с трудом, в противоположность им ионы $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{AlBr}_4]^-$ и $[\text{AlI}_4]^-$ легко гидролизуются, поэтому в водных растворах соли, образованные этими анионами, разлагаются.

Важным соединением алюминия является гидрид (алан) AlH_3 , который получают косвенно из гидридоаллюминатов:



Гидрид алюминия — полимерное соединение $(\text{AlH}_3)_n$ и, подобно гидриду бора, электронодефицитен. AlH_3 имеет сетчатое строение: атомы алюминия располагаются в октаэдрическом окружении атомов водорода, и каждая пара соседних атомов алюминия связана двумя трехцентровыми двухэлектронными связями через атомы водорода сверху и снизу от плоскости сетки из атомов алюминия.

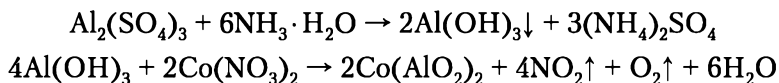
Гидрид алюминия реагирует с основными гидридами, образуя аланаты:



Гидрид-анион $[\text{AlH}_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение, сходное со строением $[\text{BH}_4]^-$. Тетрагидроалюминат лития — наиболее важное соединение в ряду подобных комплексов.

Гидридоалюминаты — белые, кристаллические вещества. Они применяются в органическом синтезе в качестве восстановителей.

Ион алюминия обнаруживают с помощью реакции пиролиза. Смоченное раствором нитрата кобальта небольшое количество гидроксида алюминия образует после прокаливании сплав, окрашенный в синий цвет вследствие образования метаалюмината кобальта (тенаровой сини) — $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$:



По практическому применению алюминий занимает одно из первых мест среди металлов. Важнейшая область применения алюминия — производство легких сплавов на его основе. Алюминий используется как самая распространенная легирующая добавка в сплавах на основе меди, магния, титана, никеля, цинка и железа. В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, электрических проводов. Алюминиевая фольга применяется для изготовления конденсаторов. Не менее важно использование алюминия для защиты металлов от коррозии.

Соединения алюминия используются и в медицинской практике. Оксид алюминия входит в состав бентонитовых глин, которые широко используются в стоматологии. $\text{Al}(\text{OH})_3$ применяют в качестве адсорбирующего и обволакивающего средства: наружно — для присыпок, внутрь — при лечении язвенной болезни, острых и хронических гастритов, характеризующихся повышенной кислотностью желудочного сока, так как он обладает антацидным действием. Входит в состав препарата *алмагель*.

Квасцы — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ применяют наружно как кровоостанавливающее средство.

Резюме

Первыми представителями элементов *p*-блока в периодической системе являются бор, алюминий, галлий, индий и таллий, которые образуют 13-ю группу. Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^1$. На *p*-подуровне имеются вакантные две орбитали, на одну из которых может переходить при возбуждении один из спаренных *s*-электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной тремя неспаренными электронами. Это является причиной того, что наиболее устойчи-

вым является трехвалентное состояние. Одновалентное состояние характерно для галлия, индия и таллия, хотя эти соединения менее устойчивые.

Бор — типичный неметалл, а у остальных элементов металлические свойства усиливаются в группе сверху вниз.

Al, Ga и In способны взаимодействовать с растворами щелочей с выделением водорода. Оксиды и гидроксиды этих металлов амфотерны, а гидроксид таллия $Tl(OH)_3$ обладает только основными свойствами.

В биологии и медицине используются только соединения бора и алюминия. Ортоборную кислоту H_3BO_3 используют наружно в качестве антисептика, такое же применение имеет тетраборат натрия (бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Ортоборная кислота используется также для количественного определения глицерина.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 13-й группы (укажите положение в периодической системе, электронные формулы атомов, возможные степени окисления, валентность).
2. В чем особенность поведения борной кислоты в растворе?
3. Какие соединения бора находят применение в медицинской практике?
4. Как проявляются амфотерные свойства оксида и гидроксида алюминия?
5. Какое соединение алюминия называют аланом?
6. Какие соединения алюминия применяются в медицинской практике?

Глава 12

НЕМЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- положение неметаллов в периодической системе;
- биологическую роль неметаллов;
- применение неметаллов в медицине и фармации;

уметь

- характеризовать особенности строения атомов неметаллических элементов;
- описывать важнейшие способы получения неметаллов;
- проводить реакции обнаружения основных соединений неметаллов;

владеть

- навыками написания электронных конфигураций и электронных структур атомов-неметаллов;
 - навыками составления уравнений реакций, характеризующих химические свойства неметаллов, а также их водородных и кислородных соединений.
-

При изучении структуры периодической системы и расположения в ней химических элементов легко заметить, что металлические элементы отделены от неметаллов условной диагональной линией, проходящей от бора к астату. Наиболее типичные неметаллы занимают верхнюю правую часть таблицы и по периодам распределяются следующим образом: в первом периоде — два (H, He); во втором — шесть (B, C, N, O, F, Ne); в третьем — пять (Si, P, S, Cl, Ar); в четвертом — четыре (As, Se, Br, Kr); в пятом — три (Te, I, Xe); в шестом — два (At, Rn).

Экспериментальные исследования, полученные в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна), указывают на то, что 118-й элемент имеет восьмизлектронную наружную оболочку, но отличается от благородных газов тем, что это металл.

Неметаллы располагаются в 13—18-й группах, и электронные конфигурации их наружных оболочек от B к Ne изменяются в последовательности $ns^2np^1 \rightarrow ns^2np^6$, т.е. неметаллы 13—18-й групп относятся к элементам *p*-семейства (рис. 12.1).

Чем правее расположен неметалл, тем выше энергия ионизации, тем больше его сродство к электрону. Поэтому атомы неметаллов проявляют тенденцию к формированию электронной оболочки с конфигурацией благородного газа, что реализуется возрастающей слева направо способностью к присоединению электронов. Внутри групп эти закономерности проявляются снизу вверх, поэтому наиболее электроотрицательным элементом является фтор.

1-й период	<div>Уменьшение радиусов атомов Увеличение ионизирующих потенциалов</div> <div>Повышение сродства к электрону</div>					H	He
2-й период	B	C	N	O	F	Ne	
3-й период	<div>Увеличение радиусов атомов Уменьшение ионизирующих потенциалов</div> <div>Уменьшение сродства к электрону</div>	Si	P	S	Cl	Ar	
4-й период			As	Se	Br	Kr	
5-й период				Te	I	Xe	
6-й период					At	Rn	
7-й период						¹¹⁸ Э	
Электронные конфигурации наружных оболочек	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	

Рис. 12.1. Свойства неметаллов

У неметаллов степень окисления в водородных соединениях может быть определена по разности $(\Gamma - 18)$, где Γ — номер группы, в которой располагается данный неметалл. Следовательно, каждый атом неметалла может соединяться с $(18 - \Gamma)$ атомами водорода. Так, один атом углерода (14-я группа) может соединиться с четырьмя атомами водорода, поскольку степень окисления углерода равна $(14 - 18) = -4$. Высшая положительная степень окисления неметаллов обычно равна $+(\Gamma - 10)$. Например, степень окисления хлора в HClO_4 равна $+7$.

Семь неметаллических элементов существуют в виде двухатомных молекул: пять из них при нормальных условиях представляют собой газы — водород, азот, кислород, фтор и хлор; бром — жидкость, а иод — кристаллическое вещество, способное возгоняться, не плавясь.

Остальные неметаллы при нормальных условиях образуют кристаллы с различной структурой (например, углерод в виде алмаза) или являются газообразными (благородные газы).

Неметаллические элементы в природе встречаются главным образом в виде соединений, что объясняется их высокой химической активностью. Кислород, азот, сера, углерод и благородные газы встречаются в виде простых веществ.

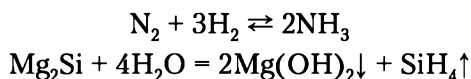
Обобщая физические свойства неметаллов, следует отметить, что они не имеют характерного блеска и различно окрашены; в кристаллическом состоянии отличаются структурой и прочностью кристаллов; плохо проводят теплоту и электрический ток.

Оксиды большинства неметаллов являются ковалентными соединениями и по своим химическим свойствам относятся к кислотным оксидам.

При получении неметаллических элементов в виде простых веществ исходят прежде всего от их химической активности. Общее в этих методах заключается в том, что в большинстве случаев в их основе лежат окислительно-восстановительные реакции.

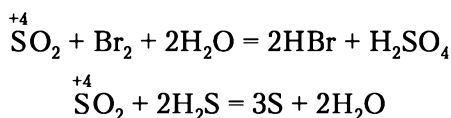
Химическая активность неметаллов варьирует в широких пределах.

За исключением благородных газов, неметаллы образуют летучие водородные соединения, которые получают либо прямым взаимодействием простых веществ, либо косвенным путем:

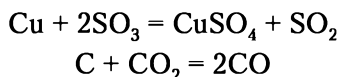


Устойчивость водородных соединений внутри групп сверху вниз ослабевает. В периодах слева направо усиливаются кислотные свойства водородных соединений: здесь наиболее выраженные кислотные свойства характерны для соответствующего галогеноводорода.

Неметаллы образуют соединения с кислородом, подавляющее большинство которых (кроме OF_2) относится к кислотным оксидам. Оксиды, в которых неметаллический элемент находится в более низкой положительной степени окисления, проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства:



Если в оксидах неметаллический элемент находится в высшей степени окисления, то он проявляет только (!) окислительные свойства:

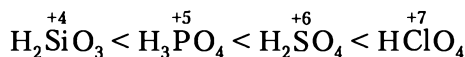


Оксидам неметаллов соответствуют оксокислоты, свойства которых зависят от степени окисления характеристических атомов.

Если характеристический атом находится в низшей положительной степени окисления, то такие кислоты — слабые электролиты; для них характерны как окислительные, так и восстановительные свойства (например: HNO_2 ; H_2SO_3 ; H_3PO_3 ; HClO_2). Если же характеристический атом находится в состоянии наивысшей степени окисления, то такие кислоты являются окислителями (например: $\overset{+5}{\text{HNO}}_3$; $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}}_4$; $\overset{+7}{\text{HClO}}_4$).

Неметаллы одной группы, находясь в одинаковой степени окисления, образуют оксокислоты, сила которых убывает по мере увеличения заряда ядра. Так, в группе галогенов в ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ наиболее слабой кислотой является HIO_3 , наиболее сильной — HClO_3 .

Аналогичная зависимость прослеживается и для неметаллов 14—16-й групп. В пределах периодов слева направо сила оксокислот возрастает:



Таким образом неметаллы взаимодействуют между собой, с металлами, кислотами, щелочами. Эти взаимодействия студентам предлагается разобрать в качестве самостоятельной работы.

Резюме

Неметаллических элементов в периодической системе — 22, и они располагаются в 13—18-й группах.

На внешнем энергетическом уровне эти элементы содержат 4–8 электронов (исключение составляет бор, у которого три электрона).

Они характеризуются различными агрегатными состояниями — от газообразного до кристаллического. Для некоторых (углерод, фосфор, кислород, сера и др.) характерно явление аллотропии. Неметаллические элементы, находящиеся в твердом состоянии, являются преимущественно аморфными; для большинства из них характерны низкие значения теплопроводности и электрической проводимости. За исключением гелия и неона остальные неметаллы образуют оксиды и гидроксиды, большинство из которых проявляют кислотные свойства.

Как правило, они характеризуются высокой электроотрицательностью и являются активными окислителями.

Вопросы и задания

1. Перечислите неметаллические элементы, укажите их положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

2. Почему с увеличением номера периода число неметаллических элементов убывает? Ответ обоснуйте в соответствии со строением атома.

3. На примере неметаллов второго периода объясните закономерности изменения строения наружных электронных оболочек.

4. Какие закономерности наблюдаются в изменениях свойств неметаллов, относящихся к третьему периоду?

5. Как изменяются окислительные свойства неметаллов внутри периода и внутри группы? Ответ подтвердите конкретными примерами.

6. Известно, что внутри периода с увеличением заряда ядра возрастает высшая степень окисления. Исходя из этого выпишите формулы высших кислородных кислот неметаллов третьего периода и сопоставьте их окислительные свойства.

7. Для неметаллов второго периода напишите формулы возможных оксидов и охарактеризуйте их свойства в виде соответствующих уравнений реакций.

8. Перечислите неметаллы, которые в виде простых веществ представлены двухатомными молекулами. Объясните их строение и охарактеризуйте реакционную способность.

9. Напишите формулы каждого из перечисленных ниже соединений и укажите степень окисления неметаллов — характеристических атомов: азотистая кислота, сульфид железа, хлорат калия, периодат натрия, фосфат кальция, гидрокарбонат натрия.

10. Существует ли взаимосвязь между электроотрицательностью элемента и степенью окисления? Ответ обоснуйте на конкретных примерах.

Глава 13

ЭЛЕМЕНТЫ 14-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 14-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 14-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 14-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 14-й группы;

владеть

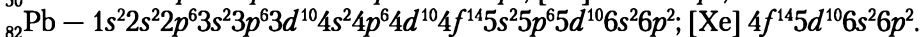
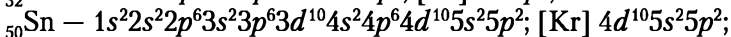
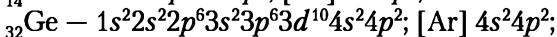
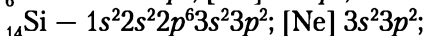
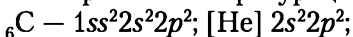
- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 14-й группы.

13.1. Общая характеристика

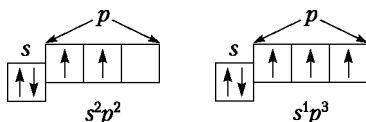
К элементам 14-й группы относятся углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Первые два элемента в соответствии с их электронными конфигурациями являются типическими, а Ge, Sn, Pb и Rf составляют подгруппу германия. Резерфордий получен искусственно путем ядерного синтеза.

Внешние электронные оболочки элементов 14-й группы содержат по четыре электрона (конфигурация ns^2np^2), из которых два спаренных s^2 -электрона и два неспаренных p -электрона. Предвнешняя оболочка углерода содержит 2 электрона, кремния — 8, а германия, олова и свинца — по 18 электронов.

Электронные конфигурации атомов представлены ниже:



В нормальном, невозбужденном состоянии атомы имеют ковалентность 2. При возбуждении атомов один из парных s -электронов наружного уровня переходит в свободную ячейку p -подуровня того же уровня, в результате чего все четыре электрона становятся неспаренными и ковалентность при этом возрастает до 4:



Энергия, затрачиваемая для перехода в sp^3 -гибридное состояние, с избытком компенсируется энергией, выделяющейся вследствие образования четырех связей.

Важнейшие характеристики элементов 14-й группы приведены в табл. 13.1.

Таблица 13.1

Физические константы элементов 14-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Радиус иона, нм		Ионизационные потенциалы	Плотность, г/см ³	Атомный объем, см ³
				Ξ^{2+}	Ξ^{4+}			
C	12,01	0,077	—	—	—	11,26	Графит 2,255 Алмаз 3,514	Графит 3,415 Алмаз 5,40
Si	28,085	0,177	0,134	—	0,034	8,15	2,33	13,41
Ge	72,5	0,122	0,139	0,065	0,044	7,88	5,36	16,30
Sn	118,6	0,140	0,158	0,102	0,067	7,34	7,31 (тетрагон.)	20,50
Pb	207,2	—	0,175	0,126	0,076	7,41	11,340	18,20

При переходе от углерода к свинцу радиусы атомов возрастают, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Тенденция к дополнению внешней электронной оболочки до октета резко ослабевает, поэтому от углерода к свинцу уменьшаются неметаллические свойства и возрастают металлические. Углерод и кремний относятся к неметаллам, а германий, олово и свинец — к металлам. В изменении свойств атомов и соединений в этом ряду проявляется вторичная периодичность.

Молекулы простых веществ у C, Si и Ge — полиатомны. Для элементов 14-й группы характерны гексагональные, кубические тетрагональные и кубические гранецентрированные структуры кристаллических решеток.

Германий, олово и свинец — полные электронные аналоги. Как и у углерода и кремния, валентными у них являются s^2p^2 -электроны. Однако в ряду Ge — Sn — Pb уменьшается роль внешней s -электронной пары в образовании химических связей (участвуют уже не четыре, а только два электрона).

13.2. Углерод

Историческая справка

Углерод — один из тех немногочисленных элементов, который известен с древних времен. Имя первооткрывателя углерода неизвестно. Также неизвестно, какая из форм элементарного углерода — алмаз или графит — была открыта раньше.

Среди всех элементов углерод занимает особое положение, так как он расположен между электроположительными элементами, находящимися в левой части, и электроотрицательными элементами, находящимися в правой части периодической таблицы Д. И. Менделеева. В возбужденном атоме углерода одна s - и три p -орбитали не существуют в чистом виде, а образуют четыре гибридизированных, одинаковых по форме, но имеющих различное пространственное расположение орбитали.

В зависимости от числа σ -связей координационное число углерода равно 4 (sp^3 -гибридизация), 3 (sp^2 -гибридизация) или 2 (sp -гибридизация валентных орбиталей). При sp^3 -гибридизации характерно тетраэдрическое пространственное расположение σ -связей, sp^2 -гибридизации — треугольное, а sp -гибридизации — линейное.

Углерод может проявлять степень окисления +4, +2 и -4. От остальных элементов группы он отличается тем, что число валентных электронов в его атоме равно числу валентных орбиталей. Наряду со способностью образовывать ковалентные связи с другими элементами углерод обладает исключительным свойством, заключающимся в том, что его атомы способны соединяться между собой практически в бесконечном числе, образуя разнообразные гомоцепи. Такие молекулы, в которых атомы углерода образуют гомоцепи C—C, бывают линейные, разветвленные, циклические, сшитые.

Свойства углерода и его соединений. Все простые вещества углерода имеют полимерное строение. В двухатомной молекуле C_2 атомы связаны посредством двух связей, причем эти связи менее прочны, чем две σ -связи в гомоцепях.

Исходя из гибридных состояний орбиталей атомы углерода могут образовывать полимерные структуры координационного, слоистого и линейного типов, которым соответственно отвечают sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридные состояния орбиталей.

Алмаз — бесцветное, прозрачное вещество, не проводящее электрический ток. Имеет кубическую элементарную ячейку. Все атомы эквивалентны, и каждый окружен правильным тетраэдром из четырех других, поскольку имеет место sp^3 -гибридизация. Координационное число решетки алмаза равно 4. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены друг от друга на одинаковом расстоянии 0,154 нм. Каждый атом углерода образует локализованные двухэлектронные связи с соседними атомами. Такая структура объясняет чрезвычайно высокую твердость алмаза.

Графит — темно-серое, непрозрачное, со слабым металлическим блеском, мягкое, слабо проводящее электрический ток вещество. Кристаллическая решетка графита, структура которой показана на рис. 13.1, существен-

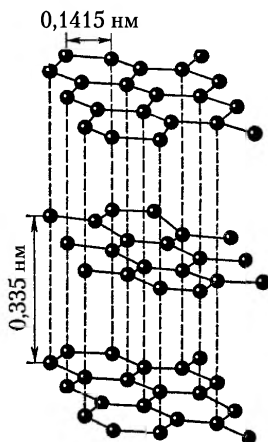
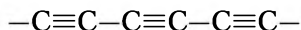


Рис. 13.1. Структура графита

но отличается от решетки алмаза: она состоит из бесконечных плоских параллельных слоев, образованных из шестичленных колец.

Поскольку для атомов углерода в графите характерна sp^2 -гибридизация, то они образуют макромолекулу $C_{2\infty}$. Это гибридное состояние стабилизируется делокализованной π -связью, образовавшейся за счет четвертого электрона каждого из атомов С макромолекулы. Такая особенность структуры графита определяет его электрическую проводимость.

В 1960-х гг. отчетственные химики В. В. Коршак, А. М. Сладков, Б. И. Касаточкин и Ю. П. Кудрявцев синтезировали новое аллотропное видоизменение углерода, названное **карбином**. Карбин — линейный полимер углерода. Исследования структуры карбина показали, что атомы углерода в нем связаны чередующимися тройными и одинарными связями:



Карбин позднее был найден в природе.

Многие формы аморфного углерода — древесный уголь, сажа и ламповая копоть — в действительности представляют собой микрокристаллические формы графита.

Еще одной аллотропной модификацией углерода является **фуллерен**, в котором атомы расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Такие молекулы могут содержать 28, 32, 50, 60, 70, 76 и т.д. атомов углерода. Фуллерены были открыты в 1985 г. и названы по имени американского архитектора Б. Фуллера, который применял при конструировании куполов зданий структуры, подобные структуре фуллерена (рис. 13.2).

В 2010 г. А. К. Гейму и К. С. Новосёлову была присуждена Нобелевская премия за опыты с новой модификацией углерода — графеном. **Графен** — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от кристалла (рис. 13.3).

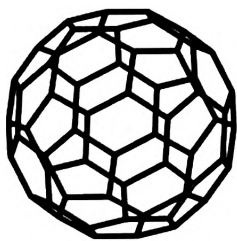


Рис. 13.2. Структура фуллерена

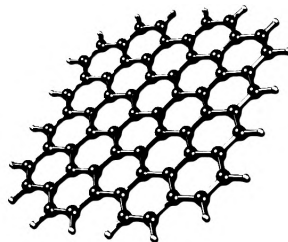
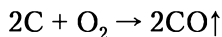


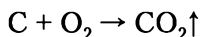
Рис. 13.3. Структура графена

В химическом отношении углерод чрезвычайно инертен. Его реакционная способность усиливается с повышением температуры.

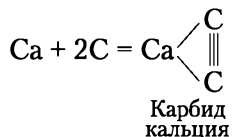
При нагревании на воздухе углерод энергично взаимодействует с кислородом. При недостатке кислорода образуется монооксид углерода (угарный газ) CO :



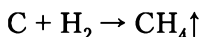
При избытке кислорода образуется диоксид углерода CO_2 :



Под воздействием высоких температур углерод способен взаимодействовать и с металлами, образуя карбиды металлов:



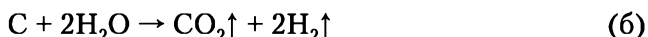
При температуре электрической дуги углерод соединяется с водородом, образуя метан:



Углерод взаимодействует и со сложными веществами. Так, при пропускании водяных паров через раскаленный уголь или кокс получается смесь оксида углерода и водорода, называемая водяным газом:



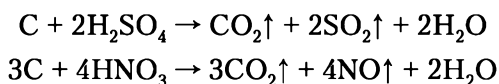
Эта смесь широко применяется в качестве газообразного топлива. Образование водяного газа протекает при температуре выше 1200°C . Ниже этой температуры реакция протекает в другом направлении:



Реакции (а) и (б) лежат в основе конверсионного способа получения водорода.

При высоких температурах углерод способен восстанавливать многие металлы из их оксидов. На этом основано получение металлов из их кислородных руд (см. гл. 14).

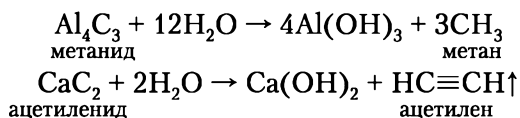
Концентрированные серная и азотная кислоты при нагревании окисляют углерод до диоксида углерода:



Карбиды получают при непосредственном взаимодействии углерода с металлами или оксидами металлов. Поскольку для углерода характерно образование гомоцепей, то состав большинства карбидов не отвечает степени окисления углерода -4 . По характеру химической связи различают ковалентные, ионно-ковалентные и металлические карбиды.

Простейшим ковалентным карбидом можно считать метан CH_4 , молекула которого имеет тетраэдрическое строение. Метан — родоначальник органических соединений — углеводородов.

Кремний и бор образуют ковалентные полимерные карбиды SiC и B_4C , которые обладают высокой твердостью и химически инертны. Ионно-ковалентные карбиды — это бесцветные кристаллические солеподобные вещества, образованные металлами. Взаимодействуя с водой, такие карбиды разлагаются с образованием углеводородов, поэтому их рассматривают в качестве производных соответствующих углеводородов:



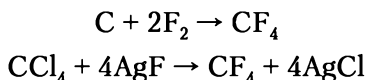
Ацетилениды наиболее характерны для *s*-элементов 1-й и 2-й групп и *d*-элементов 11-й и 12-й групп, а также для алюминия.

Переходные металлы образуют карбиды — фазы внедрения, в которых атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотной упаковке атома металла. Обычно они представляют собой тугоплавкие вещества, обладающие электрической проводимостью. Металлы с малыми атомными радиусами (Cr, Mn, Fe, Co и Ni) образуют карбиды состава Me_3C , по свойствам занимающие промежуточное положение между типичными ионными карбидами и карбидами — фазами внедрения. Они гидролизуются водой и разбавленными кислотами.

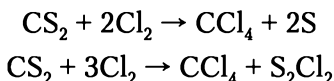
В галогенидах углерод проявляет степень окисления +4. В соответствии с sp^3 -гибридным состоянием валентных орбиталей углерода молекулы CNa_4 имеют тетраэдрическую структуру. В ряду $\text{CF}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CBr}_4 - \text{CI}_4$ агрегатные состояния изменяются от газообразного (CF_4) к твердому (CBr_4 и CI_4) через жидкое (CCl_4). CF_4 и CCl_4 — бесцветные вещества, CBr_4 — бледно-желтое, а CI_4 — светло-красное вещество. Все соединения углерода с галогенами — нерастворимые в воде соединения, но легко растворимые в органических растворителях.

Гидролиз этих соединений протекает лишь при высоких температурах. Устойчивость к гидролизу при обычных условиях объясняется кинетическим фактором: атом углерода координационно насыщен и не может присоединять молекулы H_2O для инициирования гидролиза.

CF_4 обычно получают непосредственной реакцией между простыми веществами или реакцией обмена между CCl_4 и AgF при 300°C :



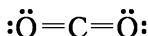
CCl_4 образуется при хлорировании сероуглерода CS_2 :



Из галогенидов наибольшее применение имеет CCl_4 , представляющий собой бесцветную, прозрачную жидкость, обладающую сладковатым запахом с $T_{\text{кип}} = +76,7^\circ\text{C}$, химически инертную. Не горит, поэтому находит широкое применение в изготовлении огнетушителей.

Смешанный фторид-хлорид углерода (дифтордихлорметан) — фреон CF_2Cl_2 используется в качестве хладагента в холодильных установках ($T_{\text{кип}} = -30^\circ\text{C}$).

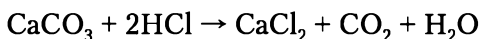
Оксид углерода(IV) CO_2 имеет линейную структуру, и связи в ней образуются за счет четырех электронных пар на четырех трехцентровых орбиталях. Согласно теории локализованных связей это отвечает расположению четырех электронных пар на четырех двухцентровых орбиталях:



CO₂ (углекислый газ) — продукт полного сгорания углерода. Он также образуется при термическом разложении карбонатов. В промышленности CO₂ получают при обжиге известняка:



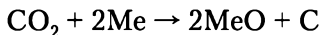
В лаборатории его можно получить действием разбавленных кислот на карбонаты:



При обычных условиях CO₂ — бесцветный газ, в 1,5 раза тяжелее воздуха. Растворим в воде (при 0°C 1,7 л CO₂ в 1 л H₂O).

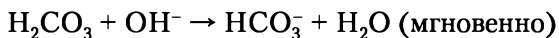
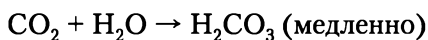
При сильном охлаждении CO₂ кристаллизуется в виде белой снегообразной массы, которая в спрессованном виде испаряется очень медленно, сильно понижая температуру окружающей среды. Этим и объясняется ее применение в качестве сухого льда. Не поддерживает горения и дыхания.

При высоких температурах углекислый газ может реагировать с металлами, сродство которых к кислороду выше, чем у самого углерода:

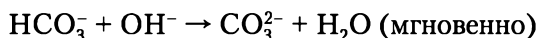


При растворении CO₂ в воде происходит их частичное взаимодействие, ведущее к образованию угольной кислоты H₂CO₃.

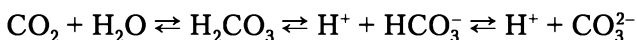
Гидратация CO₂ водой происходит в две ступени. При pH < 8 основным механизмом является прямая гидратация CO₂.



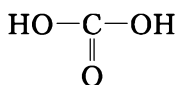
При pH > 10 преобладает прямая реакция CO₂ с ионом OH⁻:



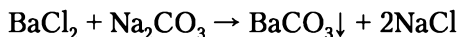
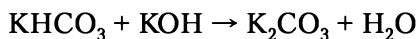
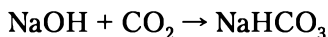
Угольная кислота H₂CO₃ — очень слабая и незначительно диссоциирует на ионы. Поэтому водные растворы CO обладают слабокислыми свойствами:



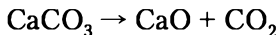
Структурная формула угольной кислоты



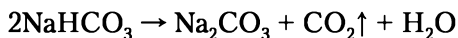
Как двухосновная кислота она образует два типа солей: средние соли — карбонаты; кислые соли — гидрокарбонаты. Из карбонатов растворимы только Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃ и (NH₄)₂CO₃, гидрокарбонаты же в воде легко растворимы, за исключением NaHCO₃. Карбонаты и гидрокарбонаты могут быть получены взаимодействием CO₂ с растворами оснований или же путем обменных реакций:



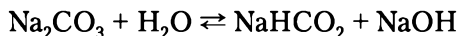
При сильном нагревании карбонаты щелочных металлов плавятся, не разлагаясь, а остальные карбонаты при нагревании легко разлагаются на оксид соответствующего металла и CO_2 :



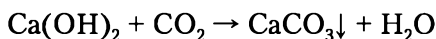
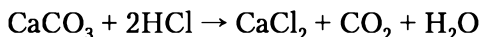
Гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:



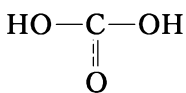
Растворы карбонатов щелочных металлов в водных растворах имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:



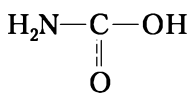
Качественной реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-} и гидрокарбонат-ион HCO_3^- является их взаимодействие с более сильными кислотами. Выделение с характерным шипением диоксида углерода указывает на наличие этих ионов. Пропуская выделяющийся CO_2 через известковую воду, можно наблюдать помутнение раствора вследствие образования карбоната кальция:



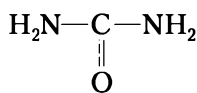
Из производных угольной кислоты важное значение имеют полный и неполный амиды, которые изучаются в органической химии (рис. 13.4).



Угольная
кислота



Карбаминовая
кислота



Мочевина
(карбамид)

Рис. 13.4. Амиды угольной кислоты

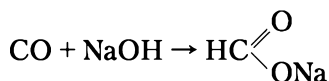
Дихлорангидрид угольной кислоты COCl_2 — фосген, хлористый карбонил. Широко применяется в органическом синтезе. Чрезвычайно ядовит!

Оксид углерода(II) CO является гетероядерной двухатомной молекулой, строение которой рассмотрено в гл. 4.

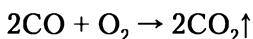
Экспериментальные данные показывают, что между строением CO и N_2 имеется большое сходство, выражающееся в очень близких значениях энергии связи, а также межатомных расстояниях. В CO это расстояние равно 0,113 нм. Все эти данные подтверждают структуру с тройной связью для CO :



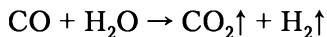
В химическом отношении CO — сравнительно инертное соединение. При повышении температуры до 200°C и давлении $15 \cdot 10^5$ Па CO реагирует с NaOH , образуя натриевую соль муравьиной кислоты:



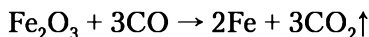
При нагревании до 700°C CO окисляется до CO₂:



При взаимодействии с парами воды CO образует CO₂ и H₂:



CO — энергичный восстановитель. Он восстанавливает многие металлы из их оксидов, что используется в металлургии при получении металлов из их кислородных руд:



Одна из важнейших особенностей CO — способность проявлять свойства лиганда по отношению к переходным металлам. За счет несвязывающей электронной пары углерода CO проявляет σ-донорные свойства, а за счет разрыхляющих π_{разр}-орбиталей — π-акцепторные свойства. Связь металл—CO является кратной. Эти комплексы получили название карбонилы металлов. Среди них различают мооядерные карбонилы Me(CO)_x, полиядерные карбонилы, содержащие два центральных атома и более, и карбонилгидриды металлов. Первая группа — мооядерные карбонилы — гидрофобные и летучие вещества, растворимые в неполярных растворителях. Для них характерно октаэдрическое — Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, тригонально бипирамидальное — Fe(CO)₅ и тетраэдрическое — Ni(CO)₄ строение.

Обширную группу составляют полиядерные карбонилы, которые могут быть гомоядерными, например Fe₃(CO)₁₂, или гетероядерными, например MnRe(CO)₁₀. В этих соединениях кроме линейных фрагментов Me—C—O могут существовать или связи Me—Me, или, в дополнение к ним, еще и мостиковые карбонильные группы (рис. 13.5).

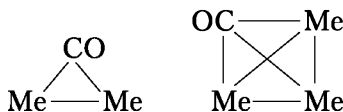


Рис. 13.5. Полиядерные карбонилы

Чем больше радиус атома металла в таких карбонилах, тем предпочтительней становится структура без мостиковых групп.

Гидриды, соответствующие карбонилат-анионам, называют **карбонилгидридами**. Они малоустойчивы и трудно выделяются.

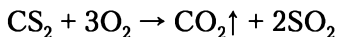
Карбонилы металлов получают различными способами.

Так, Ni(CO)₄ и Fe(CO)₅ можно получить непосредственным взаимодействием металла в мелкодисперсном состоянии с CO.

Более общий метод получения карбонилы — восстановление металлов из их соединений в присутствии CO:

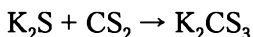


Сероуглерод CS₂ (S=C=S) — летучая, бесцветная, очень ядовитая жидкость. В химическом отношении весьма активен и является эндотермическим соединением. Он легко окисляется, а при нагревании воспламеняется:



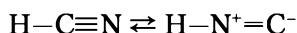
CS_2 вступает в реакции комплексообразования. При этом он может связываться как донор через атом серы или же присоединяться по окислительному типу.

Важнейшей реакцией CS_2 является нуклеофильное присоединение к углеродному атому молекулы ионов SH^- в щелочной среде, что приводит к образованию тиокарбонатов:

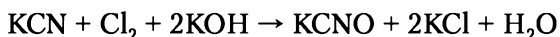
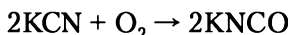


Синильная кислота HCN — чрезвычайно ядовитое газообразное вещество. Как и галогеноводороды, представляет собой ковалентное молекулярное соединение, способное смешиваться с водой в любых соотношениях. Водный раствор имеет слабокислую реакцию и называется циановодородной кислотой ($K = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

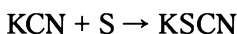
HCN имеет линейную структуру, которой соответствует таутомерная форма — изоцианид водорода:



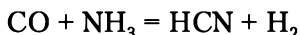
Соли HCN (цианиды) сильно гидролизованы. Цианиды обладают восстановительными свойствами. Окисляясь, они переходят в цианаты:



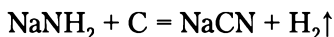
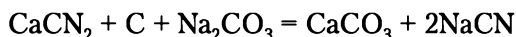
Если растворы цианидов нагревать в присутствии серы, то образуются **соданиды (тиоцианаты)**:



Синильная кислота получается взаимодействием CO и NH_3 под давлением в присутствии катализаторов:



Цианиды же получают сплавлением цианамиды кальция CaCN_2 с углем и Na_2CO_3 или же из амидов:



Цианид-ион имеет большое значение как лиганд. Образование цианистых комплексов почти полностью ограничено *d*-переходными металлами, а также цинком, кадмием и ртутью. В определении устойчивости этих комплексов важную роль играет π -связывание металл — CN .

Большинство цианидных комплексов имеет общую формулу $[\text{Me}^{n+}(\text{CN})_x]^{(x-n)-}$ и является анионами, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$.

Биологическая роль углерода. По содержанию в организме человека (21%) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, гормонов, витаминов.

В медицинской практике находит применение уголь активированный, который используют как адсорбирующее и детоксицирующее средство при диспепсии, метеоризме, пищевых интоксикациях. Натрия гидрокарбонат (NaHCO_3) применяют внутрь как антацидное средство при повышенной

кислотности желудочного сока, наружно как антисептическое средство в водных растворах для полосканий, промываний, при ожогах.

13.3. Кремний

Историческая справка

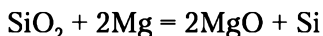
Впервые в элементарном виде кремний был получен в 1823 г. выдающимся шведским химиком И. Берцелиусом восстановлением SiF_4 металлическим калием.

Кремний — аналог углерода, однако отличается от него меньшей энергией ионизации, большей поляризуемостью атома и наличием вакантных d -орбиталей наружного уровня. Все это обуславливает отличие однотипных соединений кремния по сравнению с углеродом. Координационное число кремния равно 4, 5 и 6, из которых наиболее характерно 4.

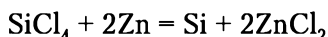
Для кремния, как и вообще для элементов третьего периода, $p\pi$ – $p\pi$ -связывание нехарактерно, поэтому sp - и sp^2 -гибридные состояния для него неустойчивы. Для него характерно sp^3 -гибридное состояние, поэтому в соединениях он может проявлять степени окисления +4 и –4.

Кремний в природе распространен в виде диоксида SiO_2 , называемого также кремниевым ангидридом, или кремнеземом. Кремнезем встречается в виде песка, кварца. Другую группу природных соединений кремния составляют силикаты — производные кремниевой кислоты. Наиболее распространены алюмосиликаты, к которым относятся полевошпат (альбит) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, полевошпат (ортоклаз) KAlSi_3O_8 , глина (каолин) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин NaAlSiO_4 и др.

Кремний получают восстановлением SiO_2 магнием:

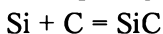
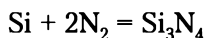
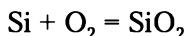
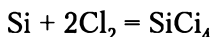
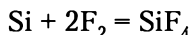


или цинком из SiCl_4 :

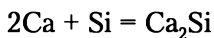


Свойства кремния и его соединений. Кремний образует две аллотропные модификации. В соответствии с sp^3 -гибридизацией наиболее устойчива алмазоподобная (кубическая) модификация. Кристаллы этой модификации имеют темно-серый металлический блеск, проводят электрический ток. Аморфный кремний — бурый порошок. Кристаллический кремний химически сравнительно инертен, в то время как аморфный более реакционноспособен.

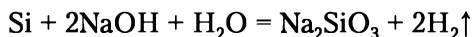
Кремний реагирует только с сильными окислителями и восстановителями. С фтором протекает реакция уже при обычных условиях, с кислородом и хлором — при 400–600°C. При очень высоких температурах кремний способен непосредственно соединяться с углеродом и азотом:



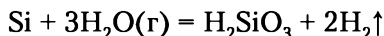
Кремний растворим во многих металлах. С некоторыми из них — Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag — химически не взаимодействует. С другими же металлами, например Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi, реагирует с образованием силицидов:



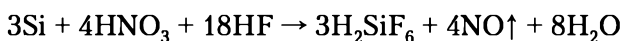
Щелочи взаимодействуют с кремнием, окисляя его до солей кремниевой кислоты. При этих реакциях выделяется и водород:



С водой при обычной температуре кремний не взаимодействует, но при высоких температурах протекает реакция

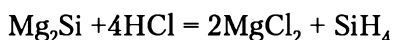


В кислородсодержащих кислотах кремний пассивируется, взаимодействует лишь в смеси HF и HNO₃.



Силициды — соединения кремния с металлами, которые по структуре и свойствам отличаются от карбидов. Тип связи в силицидах изменяется от ионно-ковалентного до металлического. *s*-Элементы 1-й и 2-й групп, а также *d*-элементы 11-й и 12-й групп обладают свойствами полупроводников (полупроводники — вещества, характеризующиеся увеличением электрической проводимости с ростом температуры).

В зависимости от преобладания в силицидах того или иного типа связи свойства их изменяются от металлических к полупроводниковым. Силициды, характеризующиеся высоким содержанием кремния, проявляют высокую кислото- и термическую устойчивость, на чем и основано их применение для получения жаростойких и кислотоупорных материалов. В химическом отношении силициды в сравнении с карбидами более инертны. Лишь силициды лития и щелочно-земельных металлов разлагаются водой и кислотами с образованием водорода и смеси силанов:

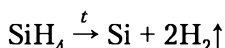


Соединения с водородом (**силаны**) образуют гомологический ряд общей формулы Si_{*n*}H_{2*n*+2}: SiH₄, Si₂H₆, Si₃H₈, Si₄H₁₀ и др.

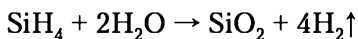
Поскольку кремний характеризуется меньшей электроотрицательностью, чем углерод, то он не образует очень длинных цепей. Если энергия связи C—C равна 347,69 кДж/моль, то таковая для связи Si—Si равна 174,56 кДж/моль.

Устойчивость силанов уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле.

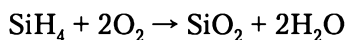
Все силаны обладают характерным запахом и очень ядовиты. По сравнению с соответствующими углеводородами они термически менее устойчивы и при нагревании разлагаются:



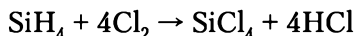
Под действием воды также происходит их разложение:



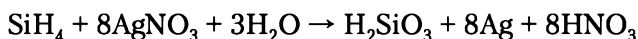
С концентрированной H_2SO_4 силаны не реагируют. Они легко окисляются до H_2O и SiO_2 кислородом, могут самопроизвольно загораться на воздухе:



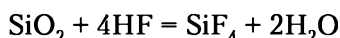
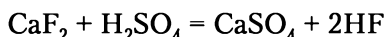
Взаимодействие силана SiH_4 с хлором протекает со взрывом:



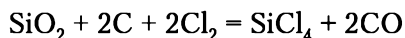
Силан восстанавливает MnO_4^- до MnO_2 , Fe^{3+} до Fe^{2+} , Ag^+ до Ag и т.д.:



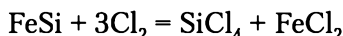
Соединения с галогенами более устойчивы, чем силаны. Тетрафторид SiF_4 получают действием концентрированной H_2SO_4 на смесь SiO_2 и CaF_2 :



SiCl_4 получают действием газообразного хлора на смесь SiO_2 с углеродом при нагревании:

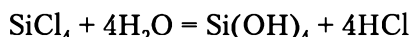
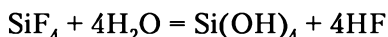


или действием хлора на ферросилиций:

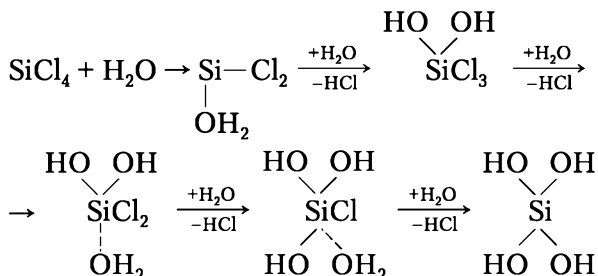


SiF_4 — бесцветный газ с резким запахом, а SiCl_4 — бесцветная прозрачная жидкость с $T_{\text{кип}} = 57,6^\circ\text{C}$.

В водных растворах SiF_4 и SiCl_4 подвергаются гидролитическому расщеплению с выделением соответственно HF и HCl :



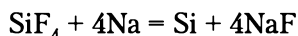
Гидролиз SiCl_4 протекает за счет последовательного присоединения молекул воды с последующим отщеплением галогеноводорода вплоть до образования $\text{Si}(\text{OH})_4$:



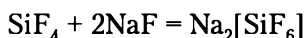
Молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ далее полимеризуются с образованием H_2SiO_3 .

Из схемы гидролиза ясно, что координационное число кремния повышается с 4 до 5 при образовании промежуточного соединения, что объясняется возникновением трехцентровой связи.

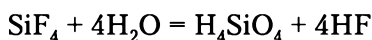
SiF_4 — слабый окислитель, взаимодействуя со щелочными и щелочно-земельными металлами, восстанавливается до Si:



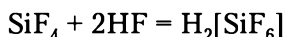
SiF_4 отличается от всех остальных галогенидов тем, что его кислотные свойства проявляются не только при гидролизе, но и при взаимодействии с основными фторидами, сопровождающимися образованием гексафторсиликатов:



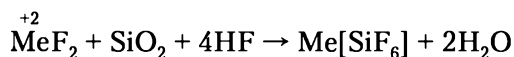
Гексафторсиликат-анион $[\text{SiF}_6]^{2-}$ устойчив в водных растворах и соответствует гексафторкремниевой кислоте, которая получается при гидролизе SiF_4 :



Образующаяся HF далее взаимодействует с еще непрореагировавшим SiF_4 с образованием гексафторкремниевой кислоты:



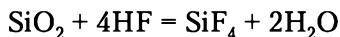
$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ существует только в водных растворах. Гексафторсиликаты обычно получают действием HF на смесь SiO_2 и соответствующего фторида по общей схеме



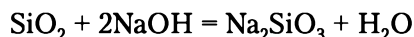
Оксид кремния(IV), или диоксид кремния, SiO_2 широко распространен в природе в виде модификаций, из которых большое значение имеют кварц (так называемые кварцевые пески, жильный кварц, песчаники), а также кристобалит и тридимитит. Атом кремния в этих минералах всегда окружен по тетраэдру четырьмя атомами кислорода, но связи имеют заметно ионный характер. Эти модификации SiO_2 отличаются друг от друга характером расположения кремнекислородных тетраэдров в пространстве: кварц и тридимитит имеют гексагональную структуру, а кристобалит — кубическую.

Кремнезем тугоплавок, отличается высокой твердостью и химической стойкостью.

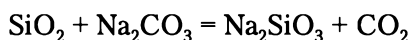
В воде SiO_2 практически нерастворим. Из кислот на него действует только плавиковая:



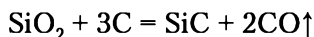
Щелочи взаимодействуют с SiO_2 с образованием силикатов — солей кремниевой кислоты:



При сплавлении с карбонатами диоксид кремния вытесняет CO_2 , так как CO_2 более летуч:



При накаливании смеси SiO_2 с C до 2000°C образуется карбид кремния SiC, называемый карборундом:

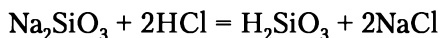


Кремнезем легко переходит в стеклообразное состояние, которое отличается от кристаллических модификаций тем, что в нем тетраэдрические структурные единицы расположены неупорядоченно.

SiO_2 широко применяется в силикатной промышленности при производстве стекла, керамики, бетонных изделий, силикатного кирпича и др.

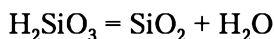
Диоксид кремния — кислотный оксид. Ему соответствуют слабые кремниевые кислоты, объединяемые общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В свободном состоянии выделены ортокремниевая H_4SiO_4 , метакремниевая (или кремниевая) H_2SiO_3 и несколько других кислот.

При подкислении водного раствора силиката натрия выделяется свободная кремниевая кислота:

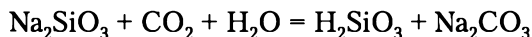


Метакремниевая кислота H_2SiO_3 в свежее охлажденном виде представляет собой студенистое вещество, отвечающее формуле $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$.

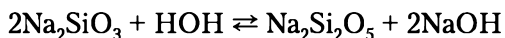
Кислота H_2SiO_3 термически неустойчива и при нагревании легко разлагается на SiO_2 и воду:



Кремниевая кислота слабее угольной, которая вытесняет H_2SiO_3 из водных растворов ее солей:



Растворимые в воде соли кремниевой кислоты имеют в водных растворах щелочную реакцию, что обусловлено их гидролитическим расщеплением, в результате которого образуются соли поликремниевых кислот:



Кремниевую кислоту нельзя получить в чистом виде. При осаждении в водных растворах она образует коллоидный раствор, или золь, который существует очень малый промежуток времени. Золь далее коагулирует, и образуется гель. При высушивании геля образуются продукты с пористой структурой — силикагели, применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

Соли кремниевой кислоты — силикаты, за исключением силикатов натрия и калия, нерастворимы в воде. Для качественного обнаружения растворимых силикатов применяется следующая реакция:



Происходит образование характерного осадка (гель кремниевой кислоты).

Водные растворы Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 называют **жидким стеклом** и применяют для изготовления кислотоупорного цемента и бетона. При нагревании смесей многих силикатов с диоксидом кремния получаются аморфные сплавы — стекла.

Поликремниевые кислоты обычно рассматриваются как производные от орто- и метакремниевых кислот или от обеих кислот одновременно (рис. 13.6).

Производные от метакремниевой кислоты соответственно называют ди-, три-, тетра- и т.д. метакремниевыми кислотами.

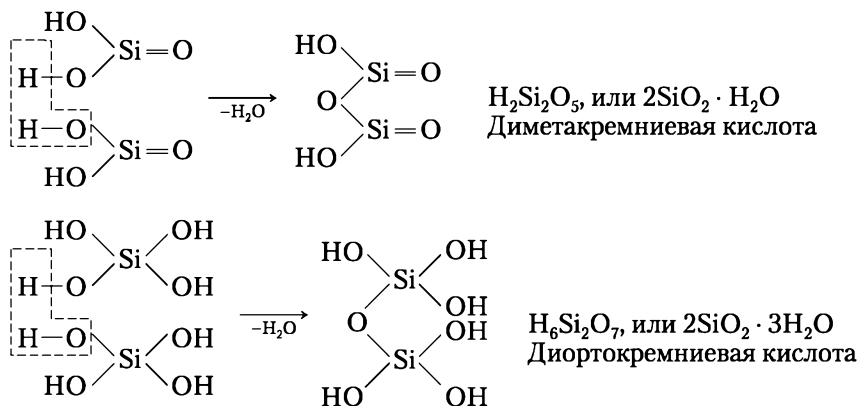


Рис. 13.6. Примеры образования поликремниевых кислот

Кислоты, образованные от ортокремниевой кислоты, также называют ди-, три-, тетра- и т.д. ортокремниевыми кислотами.

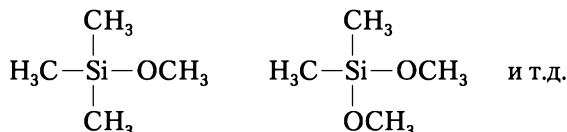
Силикаты широко распространены в природе. Состав природных силикатов в основном выражается сложными формулами, поэтому их обычно изображают в виде всех оксидов, образующих силикат: каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, белая слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$.

Из алюмосиликатов большое значение имеют **цеолиты**, состав которых выражается общей формулой $\text{Me}_x\text{Э}_y\text{O}_{2y} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Me — Ca, Na (реже Ba, Sr, K), Э — Si и Al в переменном соотношении.

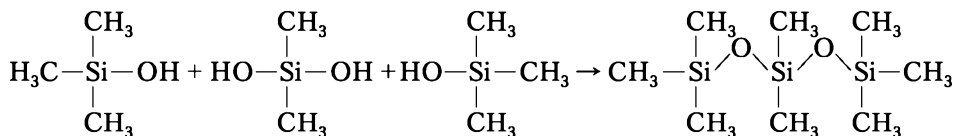
Цеолиты способны обменивать воду на другие вещества (NH_3 , спирт и т.д.), поэтому они используются в качестве так называемых **молекулярных сит**. Молекулярные сита поглощают вещества, молекулы которых могут войти в их полости, что находит широкое применение для разделения газообразных веществ, осушки газов и жидкостей. В цеолитах одни катионы могут замещаться другими, поэтому их используют в качестве ионообменников — катионитов.

Кроме неорганических соединений значительный интерес представляют кремнийорганические соединения. В настоящее время к кремнийорганическим соединениям относят лишь те, для которых характерна связь Si—C: тетраметилсилиций $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, тетраэтилсилиций $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

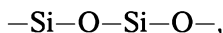
Кроме таких соединений, известны и кремнийорганические соединения, которые могут быть представлены в виде сложных эфиров:



При гидролизе этих соединений получают гидроксильные производные, которые далее могут конденсироваться с образованием полимерных соединений:



Высокомолекулярные соединения, содержащие группировки



называют **силиконами**. В зависимости от отношения числа органических радикалов R к числу атомов кремния (R/Si) получают продукты с широким интервалом свойств. Так, при $R/\text{Si} > 2$ получаются вязкие жидкости (силиконовые масла), при $R/\text{Si} \approx 2$ — эластичные каучукоподобные массы, а при $R/\text{Si} < 2$ — твердые вещества с различной степенью жесткости.

13.4. Подгруппа германия

Историческая справка

Существование германия (экасилиция) было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г. В 1886 г. К. Винклер при исследовании минерала аргиродита выделил этот элемент и изучил его свойства. Олово и свинец известны с древних времен.

Германий, олово и свинец относятся к редким элементам.

Элементы подгруппы германия представляют собой полные электронные аналоги. У них, так же как у углерода и кремния, валентными являются ns^2np^2 -электроны, однако от Ge к Pb уменьшается роль внешних ns^2 -электронов в образовании химических связей. В отличие от углерода эти элементы не образуют $p\pi-p\pi$ -связей.

Для германия более характерна степень окисления +4, для свинца — +2.

Олово может проявлять степень окисления и +2, и +4, хотя соединения Sn⁺⁴ более устойчивы.

Свойства германия, олова, свинца и их соединений. В ряду Ge — Sn — Pb с увеличением металлических радиусов возрастают металлические свойства, однако типичные для металлов свойства у них выражены довольно слабо. Это особенно характерно для германия, который по электрическим свойствам является полупроводником. Олово и свинец по электрической проводимости также сильно уступают другим металлам.

Германий очень хрупок, имеет алмазоподобную решетку, внешне похож на типичные металлы своим серебристо-белым цветом.

Олово полиморфно: оно существует в двух модификациях. β -Модификация (белое олово) характеризуется тетрагональной структурой с октаэдрической координацией атомов. При охлаждении β -модификация переходит в α -модификацию (серое олово), которое имеет алмазоподобную структуру. α -Олово — полупроводник.

Свинец имеет типичную для металлов структуру гранецентрированного куба.

При обычной температуре германий и олово устойчивы к кислороду, однако при высокой температуре они окисляются с образованием оксидов ЭO_2 ; свинец на воздухе постепенно покрывается оксидной пленкой PbO , предохраняющей металл от дальнейшего окисления.

Со всеми галогенами Ge, Sn и Pb взаимодействуют с образованием соединений типа ЭHal_4 , однако тетрагалогениды свинца неустойчивы и разлагаются до PbHal_2 .

Вода при обыкновенной температуре не действует на германий и олово. Свинец под действием воды, особенно при нагревании, постепенно подвергается окислению, поскольку вода частично растворяет защитную пленку оксида.

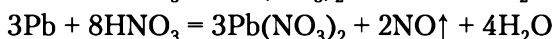
В ряду стандартных электродных потенциалов Sn и Pb расположены непосредственно перед водородом, а Ge — между Cu и Ag. По этой причине эти элементы по-разному относятся к действию кислот. Так, германий не взаимодействует с разбавленными кислотами HCl и H₂SO₄. Из-за образования на поверхности свинца нерастворимых пленок PbCl₂ и PbSO₄ он проявляет устойчивость к разбавленным HCl и H₂SO₄. Олово в разбавленных кислотах растворяется очень медленно.

Германий и олово очень медленно реагируют на холоде с концентрированной H₂SO₄, однако при нагревании реакция ускоряется:



Окислению свинца в этом случае препятствует образование нерастворимой сульфатной пленки PbSO₄.

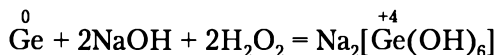
Разбавленная азотная кислота взаимодействует только с оловом и свинцом, восстанавливаясь до NO:



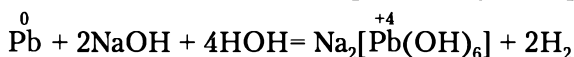
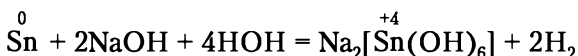
Растворение германия и олова в концентрированной HNO₃ сопровождается образованием германиевой и оловянной кислот соответственно:



Германий не взаимодействует с растворами чистых щелочей, но легко реагирует с ними в присутствии H₂O₂:



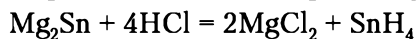
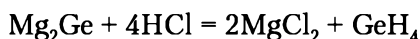
Олово и свинец при нагревании растворяются в водных растворах щелочей с образованием соответствующих солей комплексных анионов и выделением H₂:



Гидриды элементов подгруппы германия немногочисленны и малоустойчивы, что объясняется малой прочностью связи Э—H. В ряду GeH₄ — SnH₄ — PbH₄ устойчивость настолько понижается, что о существовании PbH₄ можно судить лишь на основании теоретических расчетов, ибо на практике он не получен. GeH₄ (герман) и SnH₄ (станнан) представляют собой бесцветные газы, легко разлагающиеся уже при комнатной температуре (SnH₄) или при нагревании (GeH₄), образуя на стенках реакционного сосуда металлическое зеркало:



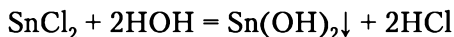
GeH₄ и SnH₄ можно получить действием разбавленных кислот на интерметаллические соединения — германиды и станныды:



Соединения с галогенами отвечают общим формулам ЭHal_2 и ЭHal_4 .

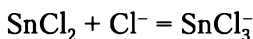
Дигалогениды германия устойчивы. GeF_2 — белое кристаллическое вещество полимерной структуры с фторными мостиками, где Ge имеет координационное число 5 и конфигурацию, близкую к тригональной бипирамидальной.

Из двух наиболее важных соединений олова SnF_2 очень плохо растворим в воде, а SnCl_2 водой гидролизует до основания. Раствор при этом имеет кислую реакцию:

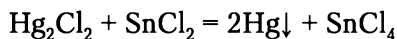
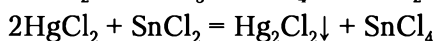
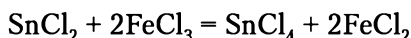


Для предотвращения гидролиза к его раствору добавляют соляную кислоту.

В присутствии избытка галогенид-ионов в растворе SnF_2 и SnCl_2 растворяются с образованием анионов:



SnCl_2 — восстановитель, что можно проиллюстрировать реакциями

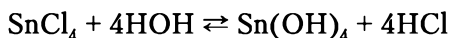


Из галогенидов свинца важное значение имеют PbCl_2 и PbI_2 . В виде белого осадка PbCl_2 выпадает при действии на растворы солей Pb^{2+} соляной кислотой и растворами хлоридов. В горячей воде растворимость PbCl_2 повышается. Образование PbCl_2 используется в аналитической химии для обнаружения ионов Pb^{2+} . PbI_2 также нерастворим в холодной воде, но растворяется в горячей, образуя бесцветный раствор. Обычно это соединение осаждается в виде золотисто-желтых кристаллов.

Галогениды типа ЭHal_4 имеют форму тетраэдра с атомом Pb, Sn или Ge в центре. Устойчивость этих соединений значительно падает в ряду $\text{GeHal}_4 - \text{SnHal}_4 - \text{PbHal}_4$. Тетрабромид и тетраиодид свинца не описаны.

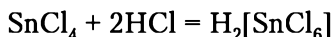
Тетрагалогениды, за исключением GeF_4 и PbF_4 , имеют молекулярную решетку и, как правило, координационно ненасыщены, чем и объясняется их химическая активность.

Наибольший интерес представляет SnCl_4 , являющийся в обычных условиях жидкостью, дымящейся на воздухе вследствие гидролиза. В водных растворах конечным продуктом гидролиза является α -оловянная кислота:



которая за счет полимеризации переходит в гидратированные оксиды состава $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Механизм гидролиза SnCl_4 аналогичен гидролизу SiCl_4 (см. параграф 6.3).

SnCl_4 взаимодействует с HCl с образованием комплексной гексахлорооловянной, или оловохлористоводородной, кислоты:

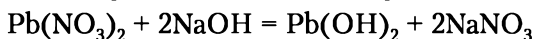
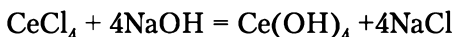
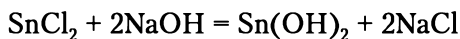


Анионный комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ образует соли со многими металлами и катионом аммония.

Для элементов подгруппы германия известны два типа оксидов: ЭО и ЭО₂, в которых степень окисления соответственно равна +2 и +4.

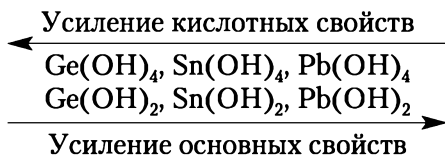
При прокаливании Ge, Sn, Pb на воздухе образуются GeO₂, SnO₂ и PbO, остальные оксиды получают косвенным путем.

Все оксиды ЭО и ЭО₂ амфотерны с преобладанием основных свойств у ЭО и кислотных — у ЭО₂. В воде эти оксиды не растворяются, поэтому соответствующие им гидроксиды Э(ОН)₂ и Э(ОН)₄ могут быть получены действием щелочей на растворы соответствующих соединений Ge, Sn и Pb:



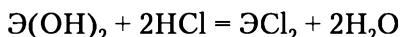
Гидроксиды выделяются в виде аморфных осадков белого цвета, за исключением коричневого Ge(ОН)₂ и бурого Pb(ОН)₄. В воде Ge(ОН)₄ заметно растворим, остальные же растворимы очень мало.

По химическим свойствам все гидроксиды амфотерны. Преобладание кислотных или основных свойств ясно из следующего сопоставления:



Наиболее отчетливо кислотные свойства выражены у Ge(ОН)₄, хотя он является очень слабой кислотой. Основные свойства отчетливо выражены у Pb(ОН)₂, водные растворы которого имеют заметную щелочную реакцию.

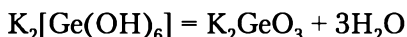
Амфотерность гидроксидов проявляется в их отношении к действию кислот и щелочей: при действии на них щелочей образуются соли кислот типа H₂ЭО₂, H₂ЭО₃ или [Э(ОН)₄]²⁻, [Э(ОН)₆]²⁻, а при действии кислот — соли этих элементов с катионами Э²⁺ или Э⁴⁺:



Если в комплексных солях типа K₂[Э(ОН)₄] Э представляет Ge, Sn или Pb, то они соответственно называются тетрагидроксогерманаты(II), тетрагидроксостанаты(II) или тетрагидроксоплюмбаты(II). Соли кислот типа H₂ЭО₃ называются соответственно гидроксогерманаты(IV), гидроксостанаты(IV) и гидроксоплюмбаты(IV). Они могут быть получены действием щелочей на свежеполученные гидроксиды Э(ОН)₄:



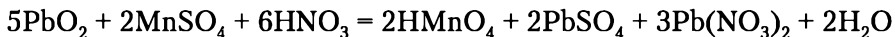
Таким образом, гексагидроксоли отвечают соответствующим гексагидроксокислотам H₂[Э(ОН)₆]. Гексагидроксоли обладают основными свойствами. Они при нагревании до 100—150°C теряют воду, переходя в безводные соли, например:



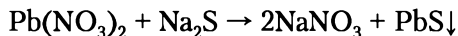
Гидратные формы Э(ОН)₂ и Э(ОН)₄ являются простейшими. В действительности же осадки гидроксидов содержат переменные количества воды,

и их состав выражается более общими формулами $x\text{ЭО} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $x\text{ЭО}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

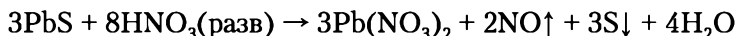
Все соединения Pb^{4+} — сильные окислители, что особенно проявляется в кислой среде. Так, при нагревании PbO_2 окисляет в кислой среде Mn^{2+} до перманганат-иона MnO_4^- :



Большинство соединений Pb^{2+} (PbCl_2 , PbI_2 , PbSO_4 , PbS) нерастворимы в воде. Для качественного обнаружения ионов олова(II) применяют реакцию



Данная реакция является специфической на ионы тяжелых металлов и всегда используется для их обнаружения в лекарственных препаратах. PbS — черный осадок, нерастворим в кислотах и щелочах, но растворим в азотной кислоте:



Наблюдается образование желтой опалесценции¹.

$\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ — ацетат свинца — одна из немногих хорошо растворимых в воде солей Pb^{2+} , имеет сладкий вкус, поэтому называется свинцовым сахаром. Обычно получают из оксида свинца PbO .

Соединения свинца характеризуются высокой токсичностью.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки элементов рассматриваемой группы — $...ns^2np^2$. На p -подуровне имеется вакантная орбиталь, на которую может переходить один из спаренных s -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной четырьмя неспаренными электронами. Это является причиной того, что у атома углерода число орбиталей внешнего уровня соответствует числу неспаренных электронов, и поэтому для углерода способность присоединять или отдавать электроны выражена в одинаковой степени. Именно поэтому атомы углерода способны соединяться между собой с образованием линейных и циклических цепочечных структур, что является основой всех органических соединений.

Для кремния также характерно четырехвалентное состояние, а для Ge, Sn и Pb — двух- и четырехвалентные состояния.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 14-й группы (укажите положение в периодической системе элементов, электронные формулы атомов, проявляемые степени окисления и валентности).

2. Назовите аллотропные модификации углерода.

3. Назовите особенности строения кремниевой кислоты.

4. В чем заключается биологическая роль углерода?

5. В чем заключается особенность электронного строения элементов подгруппы германия?

6. Приведите реакции обнаружения ионов Sn^{2+} и Pb^{2+} .

¹ Опалесценция — оптическое явление, заключающееся в резком усилении рассеяния света за счет выделения чистых веществ, в данном случае элементарной серы.

Глава 14

ЭЛЕМЕНТЫ 15-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 15-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 15-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 15-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 15-й группы;

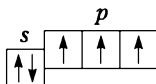
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 15-й группы.

14.1. Общая характеристика

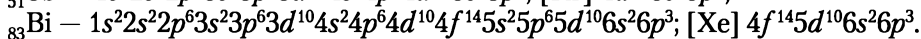
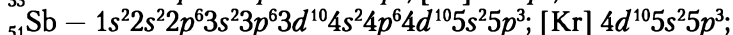
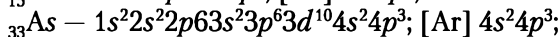
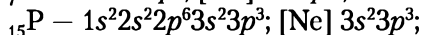
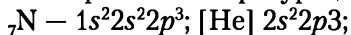
Элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi составляют 15-ю группу периодической системы.

В своей наружной электронной оболочке атомы этих элементов содержат пять электронов, которые имеют конфигурацию ns^2np^3 и распределены следующим образом:



Предвнешняя оболочка азота содержит два электрона, фосфора — восемь, а мышьяка, сурьмы и висмута — по 18.

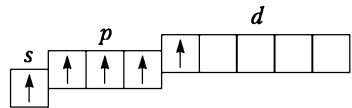
Электронные конфигурации представлены ниже:



Согласно электронным конфигурациям азот и фосфор относят к типическим элементам, а мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка.

Наличие трех неспаренных электронов во внешней электронной оболочке говорит о том, что в нормальном, невозбужденном состоянии атомы элементов данной группы имеют ковалентность 3. Внешняя электронная оболочка азота состоит только из двух подуровней — $2s$ и $2p$. У атомов же остальных элементов этой группы на внешних электронных оболочках имеются вакантные ячейки d -подуровня. Следовательно, один из s -элек-

тронов внешнего слоя при возбуждении может переходить на *d*-подуровень того же уровня, что приводит к образованию пяти неспаренных электронов:



Таким образом, фосфор, мышьяк и сурьма в возбужденном состоянии имеют пять неспаренных электронов, и ковалентность их в этом случае равна 5. Для атома азота такой процесс исключается ввиду отсутствия *d*-подуровня. Важнейшие характеристики элементов приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Физические константы *p*-элементов 15-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус атома, нм	Металлический радиус атома, нм	Условные радиусы ионов, нм		Ионизационный потенциал $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	Атомный объем в твердом состоянии, см ³
				Ξ^{3-}	Ξ^{5+}		
N	14,01	0,077	0,071	0,148	0,015	14,53	13,60
P	30,97	0,110	0,130	0,186	0,035	10,49	17,00
As	74,92	0,121	0,148	0,192	0,047	9,82	13,08
Sb	121,70	0,141	0,161	0,208	0,062	8,64	18,20
Bi	208,98	—	0,182	0,213	0,074	7,30	21,30

От азота к висмуту радиусы атомов и ионов Ξ^{3-} , Ξ^{5+} увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются от N к Bi, а окислительные ослабевают.

Имея на наружной оболочке по пять электронов, атомы в своих соединениях могут проявлять степени окисления -3 и $+5$. Остальные элементы этой группы, за исключением висмута, характеризуются как неметаллы. С водородом азот, фосфор и мышьяк образуют полярные соединения типа RH_3 , проявляя отрицательную степень окисления, равную -3 . Однако способность к присоединению электронов выражена у них значительно слабее, чем у соответствующих элементов 16-й и 17-й групп. С более электроотрицательными элементами, например с кислородом, они образуют оксиды типа R_2O_3 , проявляя высшую положительную степень окисления, равную $+5$.

Внутри группы от азота к висмуту убывают неметаллические свойства и возрастают металлические свойства. У сурьмы эти свойства выражены в одинаковой степени, а у висмута преобладают типичные металлические свойства. За исключением азота, кристаллическая решетка рассматриваемых элементов ромбоэдрическая. Фосфор, мышьяк и сурьма образуют несколько аллотропических видоизменений.

14.2. Азот

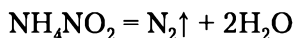
Историческая справка

Азот был открыт Д. Резерфордом в 1772 г. В 1777 г. А. Л. Лавуазье, изучив некоторые свойства этого газа, назвал его азотом (от греч. *azote* — не поддерживающий жизни).

Азот составляет около 4/5 атмосферного воздуха, т.е. 78,2% по объему. Из соединений азота наибольшее значение имеет NaNO_3 — чилийская селитра, образующая большие залежи на тихоокеанском побережье Чили.

Остальные неорганические соединения в природе в больших количествах не встречаются. Содержание связанного азота в почве незначительно. Он входит в состав аминокислот.

В лаборатории азот можно получить из нитрита аммония термическим разложением:



В промышленности азот получают из сжиженного воздуха, который подвергается фракционированной перегонке. При этом вначале выделяется азот ($T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$), так как температура кипения кислорода значительно выше ($T_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$). Полученный таким путем азот содержит примесь кислорода, от которого избавляются пропусканием смеси газов через трубку с раскаленными докрасна медными стружками. Кислород, соединяясь с медью, образует оксид меди(II) CuO .

Свойства азота. Молекула азота двухатомна. При обычных условиях это газ без цвета, запаха и вкуса. В 100 мл воды при 0°C растворяется 2,33 мл азота. Молекула азота весьма устойчива и не распадается на атомы даже при очень высоких температурах (при 3000°C всего 0,1%). Вследствие такой устойчивости или инертности своих молекул азот является одним из элементов с самой низкой реакционной способностью, уступая лишь только благородным газам. Инертность — свойство молекул N_2 ($\text{N}\equiv\text{N}$), поскольку атомарный азот весьма реакционноспособен.

В молекуле N_2 между атомами азота осуществляется тройная связь, длина которой равна 0,1095 нм. Ионизационный потенциал молекулы N_2 очень высок и составляет 15,6 В. Молекула N_2 слабо поляризуема.

Атом азота может достроить свою электронную оболочку следующим образом:

а) присоединением трех электронов, что приведет к образованию нитрид-иона N^{3-} . Этот ион обнаруживается только в солеобразных нитридах наиболее электроположительных металлов;

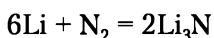
б) образованием простых двухэлектронных связей, как в NH_3 , или кратных, как в $\text{N}\equiv\text{N}$ или NO_2 ;

в) образованием двухэлектронных связей и увеличением числа электронов (комбинация первых двух способов), как в NH_2 или NH^{2-} ;

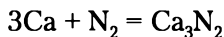
г) образованием двухэлектронных связей, что характерно для тетраэдрического иона $[\text{NH}_4]^+$.

Известны также соединения азота, в которых валентная оболочка азота остается недостроенной: NO , $\text{R}_2\text{N}=\text{O}$.

При обычных условиях азот реагирует только с литием и не реагирует ни с одним из остальных металлов и неметаллов:



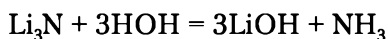
При нагревании азот взаимодействует и с другими металлами, образуя нитриды:



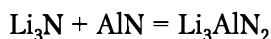
Свойства нитридов в целом закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы элементов. Например, в малых периодах свойства нитридов изменяются от основных к кислотным через амфотерные:

$\text{Na}_3\text{N}, \text{Mg}_3\text{N}_2$	AlN	$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{P}_3\text{N}_5, \text{S}_3\text{N}_4, \text{Cl}_3\text{N}$
<i>основные</i>	<i>амфотерные</i>	<i>кислотные</i>

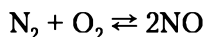
Нитриды, образованные s-элементами I и II групп, — кристаллические вещества, характеризующиеся высокой химической активностью. Так, при действии воды они разлагаются, образуя щелочь и аммиак:



Такие нитриды, как BN, AlN, Si_3N_4 , Ge_3N_4 , — высокоплавкие полимерные соединения. Нитриды d-элементов химически стойки, не разрушаются водой, кислотами, устойчивы к окислению на воздухе. Нитриды основного и кислотного типов могут взаимодействовать друг с другом с образованием смешанных нитридов:

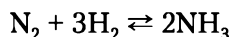


При высоких температурах и в присутствии катализаторов активность азота значительно увеличивается, и он может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Восстановительные свойства нейтрального атома выражены незначительно. Так, взаимодействие нейтрального азота с кислородом протекает при очень высокой температуре, что объясняется большой величиной ионизационного потенциала нейтрального азота. Обратимая реакция



начинает заметно протекать лишь при температуре 1500°C. Трудность окисления азота такими окислителями, как Cl_2 , O_2 , O_3 , ClO_3^- , F_2 и др., объясняется очень высокой энергией термической диссоциации его молекулы на атомы, а это в свою очередь обусловлено тройной ковалентной связью.

Взаимодействие азота с водородом протекает по реакции



Эта реакция обратимая, и поэтому температурный фактор и давление играют существенную роль в смещении равновесия.

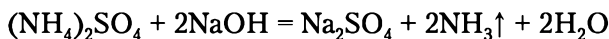
Основное применение азот находит в производстве аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений.

14.3. Аммиак

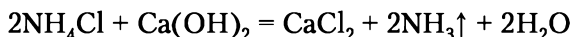
Аммиак впервые был синтезирован из азота и водорода. Установлено, что для оптимального протекания реакции необходимыми условиями являются давление $2 \cdot 10^4$ кПа, температура 500°C и присутствие соответствующего катализатора. Реакция экзотермична, поэтому согласно принципу Ле Шателье равновесие реакции будет смещено вправо тем больше, чем ниже температура. Образование аммиака сопровождается уменьшением объема, так как из четырех объемов реакционной смеси (3H_2 и 1N_2) получается только два объема аммиака.

Следовательно, с уменьшением объема уменьшается и давление. Для сдвига равновесия вправо, т.е. в сторону образования аммиака, необходимо поддерживать высокое давление. Для увеличения скорости реакции используют катализатор.

В лабораторных условиях аммиак получают нагреванием соли аммония со щелочью:



или хлорида аммония с гашеной известью:



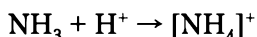
Аммиак — бесцветный газ с характерным удушливым запахом. Очень легко растворим в воде (в 1 л воды при 0°C растворяется 1150 л NH_3). Раствор аммиака, содержащий 10% NH_3 , называется нашатырным спиртом.

Из пяти электронов наружной оболочки азота в образовании химической связи с атомами водорода участвуют только три p -электрона (sp^3 -гибридизация), а неподеленная пара электронов отчетливо ориентирована в пространстве. Поэтому молекула NH_3 — резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью. Собственная ионизация NH_3 очень мала:



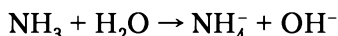
Ионное произведение $[\text{NH}_4]^+[\text{NH}_2]^-$ составляет всего $2 \cdot 10^{-33}$ (при -50°C).

Нейтральная молекула аммиака, присоединяя ион H^+ , превращается в положительный однозарядный ион — катион аммония:



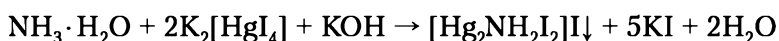
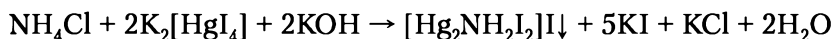
Молекула аммиака, предоставляя свою пару электронов, является донором электронов, а ион водорода — акцептором. Эта разновидность ковалентной связи называется донорно-акцепторной. При взаимодействии протона с молекулой аммиака положительный заряд его равномерно распределяется по всему иону аммония. По этому механизму аммиак реагирует с водой, а также с любым другим веществом, способным отщеплять протоны, в частности с кислотами. Во всех этих реакциях аммиак проявляет основные свойства.

Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию, так как присоединение иона H^+ приводит к увеличению концентрации ионов OH^- :



При взаимодействии ионов NH_4^+ и OH^- вновь образуются NH_3 и H_2O , т.е. ионное соединение NH_4OH (гидроксид аммония) не образуется. Правильнее считать, что между NH_3 и H_2O существует водородная связь.

Для качественного обнаружения аммиака и его солей применяется реактив Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$):



В результате образуется желто-бурый осадок $[\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{I}_2]\text{I}$ — иодид дииодо-амидодиртути(II).

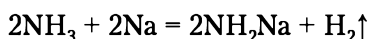
Газообразный аммиак взаимодействует и с кислотами, образуя соли аммония:



Поскольку кислоты отщепляют протон легче, чем вода, то концентрация ионов NH_4^+ в растворе значительно больше. Водный раствор аммиака — слабое основание.

Соли аммония могут быть получены не только взаимодействием газообразного аммиака с кислотами, но и водных растворов аммиака с кислотами.

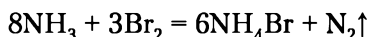
Сухой аммиак способен взаимодействовать с металлами. При этом атомы водорода могут замещаться на металл с образованием амидов, например для натрия:



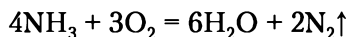
Эта реакция указывает на то, что газообразный аммиак обладает кислотными свойствами, которые в целом выражены очень слабо.

Аммиак является восстановителем. Эти свойства аммиака можно объяснить тем, что азот находится в состоянии степени окисления -3 и может легко отдавать электроны и окисляться до N_2 или $\text{N}(\text{II})$:

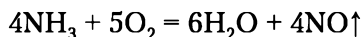
а) галогены обычно окисляют аммиак до свободного азота:



б) в смеси с кислородом аммиак горит зеленовато-желтым пламенем:

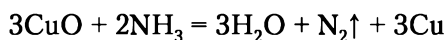


в) если взаимодействие с кислородом протекает в присутствии катализатора, то окисление NH_3 сопровождается образованием оксида азота(II):

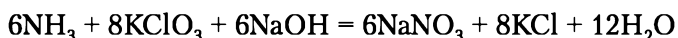


Эта реакция имеет важное практическое значение, так как лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты.

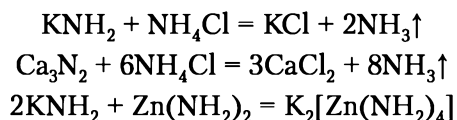
Являясь восстановителем, аммиак энергично восстанавливает некоторые металлы из их оксидов:



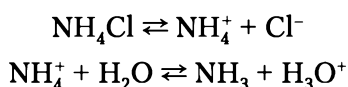
При 300°C аммиак взаимодействует с хлоратом калия, окисляясь до нитрат-иона:



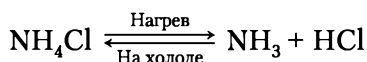
Жидкий аммиак — сильный ионизирующий растворитель. Так, производные аммония NH_4^+ (например, NH_4Cl и NH_4NO_3) в жидком аммиаке ведут себя как кислоты, а производные NH_2^- (амиды) — как основания. Для иллюстрации этих свойств ниже приведены некоторые реакции:



Жидкий аммиак широко используется в промышленности. Устойчивые кристаллические соли тетраэдрического иона NH_4^+ в большинстве растворимы в воде. В солях аммония катион NH_4^+ имеет заряд +1. Соли аммония — это кристаллические вещества, напоминающие по строению соли калия и рубидия. Они являются веществами ионного характера, почти полностью диссоциирующими на ионы:



В отличие от солей щелочных металлов соли аммония легко разлагаются при нагревании:

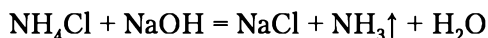


Однако при охлаждении аммиак и хлороводород вновь реагируют с образованием исходной молекулы NH_4Cl .

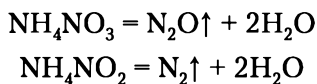
При обратимом разложении солей аммония, образованных нелетучими кислотами, улетучивается только аммиак, т.е. происходит частичное разложение:



В химическом отношении соли аммония очень реакционноспособны. Так, при нагревании с растворами гидроксидов соли аммония вступают в реакцию обмена, и при этом выделяется аммиак:

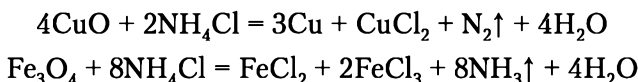


Соли аммония, в которых анион проявляет выраженные окислительные свойства, при нагревании подвергаются окислительно-восстановительным изменениям, вследствие чего разложение таких солей протекает необратимо:



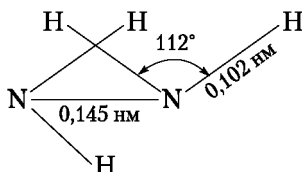
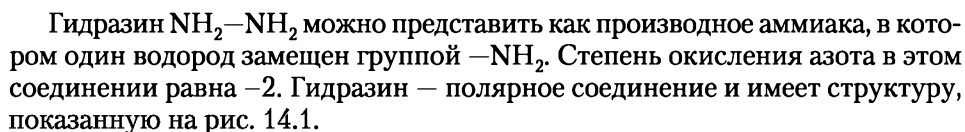
При этом ион NH_4^+ окисляется, а анион — восстанавливается. Соли аммония находят широкое применение.

Хлорид аммония NH_4Cl (нашатырь) используют при паянии и лужении металлов, в изготовлении гальванических элементов. При соприкосновении нагретого металла с NH_4Cl происходит очистка поверхности его от пленки оксида:



В медицине NH_4Cl применяют при отеках сердечного происхождения, для усиления действия ртутных диуретиков. Обладает отхаркивающим действием.

Гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 применяют в хлебопечении (главным образом в кондитерском деле) для придания тесту необходимой пористости. Действие основано на способности его разлагаться с выделением газов, которые и придают пористость:



В обычных условиях это бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$. Гидразин, будучи бифункциональным основанием, за счет собственной ионизации образует и катион, и анион:

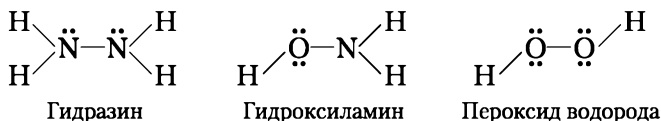
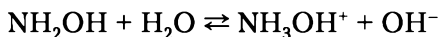
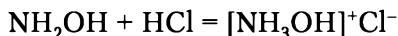


Рис. 14.2. Структура гидразина, гидроксиламина и пероксида водорода

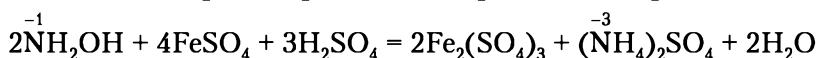
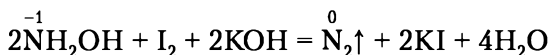
Гидроксиламин является более слабым основанием, чем NH_3 :



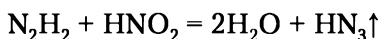
Взаимодействуя с кислотами, гидроксиламин образует устойчивые соли:



Гидроксиламин в кислой среде проявляет окислительные свойства, а в щелочной — восстановительные:



Азотистоводородная кислота HNN_2 , или HN_3 , образуется при взаимодействии гидразина с азотистой кислотой:



Структура азотистоводородной кислоты и кислотного остатка азид-иона представлены на рис. 14.3.

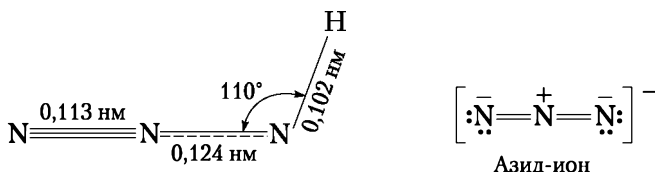
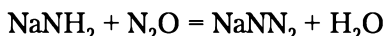


Рис. 14.3. Структура азотистоводородной кислоты и кислотного остатка азид-иона

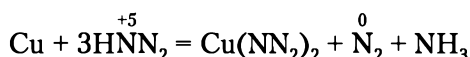
Для азид-иона характерна *sp*-гибридизация валентных орбиталей N^+ , что обуславливает линейную структуру.

По силе азотистоводородная кислота близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на HCl .

Для получения азидов обычно используют азид натрия, который образуется при действии N_2O или NaNO_3 на амид натрия:



Азид-ион обладает окислительными свойствами, напоминая HNO_3 . Так, если HNO_3 при взаимодействии с металлами восстанавливается до NO и H_2O , то азотистоводородная кислота восстанавливается до N_2 (нитрид азота) и NH_3 :

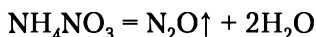


Азиды тяжелых металлов взрывчатые, поэтому, например, азид свинца $\text{Pb}(\text{NN}_2)_2$ применяется в детонаторах.

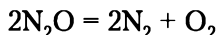
14.4. Оксиды азота

С кислородом азот образует следующие оксиды: оксид азота(I) N_2O оксид азота(II) NO , оксид азота(III) N_2O_3 , оксид азота(IV) NO_2 , оксид азота(V) N_2O_5 .

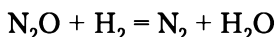
Оксид азота(I) N_2O получается при разложении нитрата аммония:



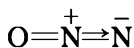
N_2O — бесцветный газ со слабым сладковатым запахом, хорошо растворим в воде. При $700^\circ C$ разлагается на азот и кислород:



Поэтому N_2O является окислителем по отношению ко всем веществам, которые непосредственно реагируют с кислородом:



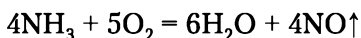
Оксид азота(I) имеет линейную структуру, которую можно представить так:



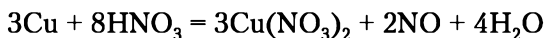
Атом кислорода, имеющий два неспаренных электрона, образует две ковалентные связи с центральным атомом азота. За счет неспаренного электрона, оставшегося у центрального атома азота, образуется ковалентная связь со вторым атомом азота. Следовательно, внешние электронные уровни оказываются заполненными у центрального атома азота и атома кислорода. Однако у крайнего атома азота на внешнем уровне размещено только шесть электронов, следовательно, этот атом может быть акцептором еще одной электронной пары. В этом случае соседний с ним центральный атом может быть донором, так как обладает неподеленной парой электронов. Это приводит к образованию еще одной ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Такая связь в формуле обозначена стрелкой.

N_2O — физиологически активное соединение. Вдыхание малых доз оказывает опьяняющее действие — отсюда и название *веселящий газ*. В больших дозах вызывает потерю болевой чувствительности, благодаря чему и находит широкое применение в хирургической практике как анестезирующее средство в смеси с кислородом (газовый наркоз). Ценным качеством этого вещества является безвредность для организма.

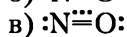
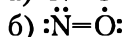
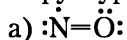
Оксид азота(II) NO в промышленности получают при каталитическом окислении аммиака:



В лаборатории NO может быть получен действием азотной кислоты 30–35%-ной концентрации на медь:



Структурная формула NO может быть представлена следующим образом:



В формуле (а) между атомами азота и кислорода образуются две ковалентные связи за счет двух p -электронов азота и двух p -электронов кислорода. У атома азота остается, кроме неподеленной пары, еще один p -электрон. В формуле (б) ковалентные связи образуются за счет одного p -электрона азота и трех электронов атома кислорода. И в том и в другом случаях число внешних электронов в молекуле NO — нечетное, что доказывается парамагнитными свойствами этого соединения.

Формула (в) включает обе предыдущие и показывает, что в молекуле NO существует трехэлектронная связь.

Согласно теории МО в молекуле NO один из электронов находится на $\pi_{\text{разр}}-2p$ -орбитали (рис. 14.4). При этом число связывающих электронов превышает число разрыхляющих на пять, т.е. порядок связи равен 2,5.

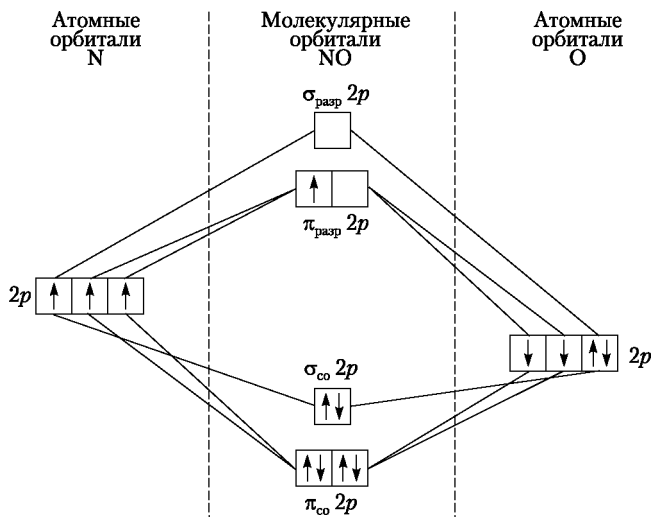
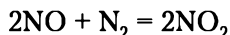


Рис. 14.4. Энергетическая схема образования молекулы NO

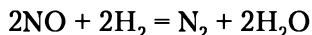
Рентгеноструктурный анализ показывает, что длина связи в NO меньше, чем это соответствовало бы двойной связи (например, в O_2), но больше, чем в молекуле N_2 . Энергия диссоциации NO на атомы равна 632 кДж/моль, что представляет собой промежуточное значение между соответствующими величинами для O_2 (498 кДж/моль) и N_2 (945 кДж/моль). В то же время энергия диссоциации NO очень близка к таковой для молекулярного иона кислорода O_2^+ (644 кДж/моль), в котором кратность связи равна 2,5.

NO — бесцветный газ, трудно сжижаемый. Плохо растворим в воде. Подобно N_2O оксид азота(II) относится к числу безразличных оксидов. NO обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Под действием кислорода воздуха он легко окисляется до NO_2 :

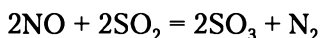


Поэтому чистый, бесцветный NO удастся получить только при полном отсутствии воздуха: малейшие следы O_2 приводят к появлению примеси бурого диоксида азота NO_2 .

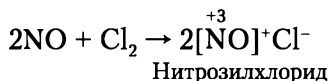
Смесь равных объемов NO и H_2 при нагревании взрывается:



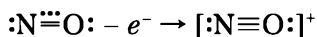
Будучи энергичным окислителем, NO окисляет SO₂ до SO₃:



При взаимодействии с сильными окислителями NO проявляет восстановительные свойства:



Оксид азота легко отщепляет неспаренный электрон с $\pi_{\text{разр}} - 2p$ -орбитали с образованием катиона нитрозония NO⁺:



Поскольку отщепление электрона происходит с разрыхляющей орбитали, то связь в ионе NO⁺ прочнее, чем в NO. Этот ион обычно образуется при растворении N₂O₃ в концентрированной H₂SO₄:



Молекула NO сходна по строению с CO. Это сходство проявляется в том, что по аналогии с CO оксид NO образует с ионами некоторых переходных металлов комплексные соединения, не теряя при этом неспаренного электрона. Отличие же заключается в том, что у NO на один электрон больше, который занимает $\pi_{\text{разр}} - 2p$ -орбиталь. Поэтому NO образует класс соединений, в которых фрагмент Me—N—O имеет изогнутую структуру, а по строению не имеет аналогов среди карбониллов. Молекула NO относится к лигандам σ - и π -донорного и π -акцепторного типа.

Оксид азота(II) применяют в производстве азотной кислоты.

Оксид азота(III) N₂O₃ образуется при взаимодействии NO₂ с NO по обратимой реакции



N₂O₃ может быть получен при разложении азотистой кислоты, которая в отличие от азотной кислоты очень неустойчива и легко распадается:



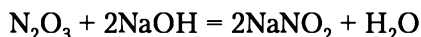
В лаборатории для получения N₂O₃ используют реакцию взаимодействия раствора нитрита щелочного металла с кислотой:



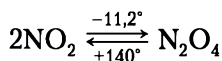
Следовательно, N₂O₃ соответствует азотистая кислота HNO₂. N₂O₃ существует в твердом состоянии при низких температурах, при 3,5°С разлагается:



N₂O₃ — кислотный оксид, поэтому легко взаимодействует со щелочами с образованием нитритов — солей азотистой кислоты:



Оксид азота(IV) NO_2 — красновато-бурый газ с характерным запахом. Ядовит! Его димер N_2O_4 — бесцветный, легко сжижаемый газ. Эти два соединения существуют в равновесии между собой при температуре от 11,2 до 140°C:



Молекула NO_2 парамагнитна и имеет угловую форму:



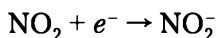
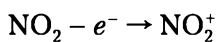
а порядок связи равен 1,5, поскольку длина связи (0,120 нм) имеет промежуточное значение между длиной одинарной (0,143 нм) и кратной (0,118 нм). В образовании молекулы NO_2 принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали атома азота, а также $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали обоих атомов кислорода, т.е. 10 орбиталей, за счет которых образуются десять молекулярных орбиталей.

За счет $2p_y$ -орбиталей азота и $2p_y$ -орбиталей двух атомов кислорода образуются трехцентровые молекулярные $\pi_y^{\text{св}}$ - и $\pi_y^{\text{разр}}$ -орбитали.

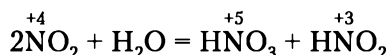
В соответствии с теорией МБС атом азота в NO_2 находится в sp^2 -гибридном состоянии, которое возникает за счет $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_z$ -орбиталей. Одну из sp^2 -орбиталей (σ_z -орбиталь) занимает неспаренный электрон, а две другие sp^2 -орбитали участвуют в образовании двух σ -связей $\text{N}-\text{O}$ (т.е. двух молекулярных $\sigma_s^{\text{св}}$ - и $\sigma_x^{\text{св}}$ -орбиталей). Жидкий и твердый N_2O_4 состоит из плоских молекул.

Молекула NO_2 характеризуется высокой химической активностью, что связано не только с наличием неспаренного электрона, но и с сильной поляризацией молекулы. Два атома кислорода оттягивают на себя связующие электроны и приобретают отрицательный заряд, а атом азота — положительный. Это приводит к ослаблению восстановительных свойств NO_2 , что вызвано значительным притяжением неспаренного электрона атомом азота, несущим положительный заряд. Поэтому для отрыва этого электрона требуется значительно больше усилий, чем, например, у NO , т.е. партнер-окислитель должен быть очень энергичным. В то же время наличие положительного заряда на атоме азота позволяет NO_2 быть окислителем.

Потеря электрона приводит к образованию катиона нитрония, а присоединение — к образованию нитрит-иона:



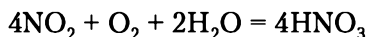
что наглядно проявляется в реакциях диспропорционирования. Растворение NO_2 в воде сопровождается образованием HNO_2 и HNO_3 :



При взаимодействии со щелочами образуются нитраты и нитриты:



Если растворение NO_2 вести в воде в присутствии избытка кислорода, то образуется азотная кислота:

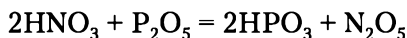


В настоящее время эта реакция используется для получения азотной кислоты в промышленных масштабах.

В лабораторных условиях NO_2 получают взаимодействием меди с концентрированной HNO_3 :



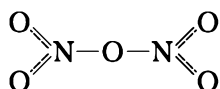
Оксид азота(V) N_2O_5 получают реакцией дегидратации азотной кислоты — оксидом фосфора(V):



N_2O_5 образует бесцветные прозрачные кристаллы с $T_{\text{пл}} = 30^\circ\text{C}$. Уже при комнатной температуре он необратимо разлагается на оксид азота(IV) и кислород:

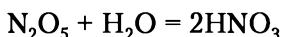


В газовой фазе N_2O_5 имеет следующую структуру:



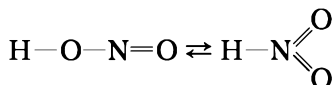
N_2O_5 — сильный окислитель. Многие соединения легко сгорают в атмосфере N_2O_5 .

Оксид азота(V) взаимодействует с водой, образуя азотную кислоту:

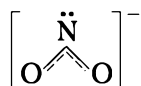


14.5. Азотистая и азотная кислоты

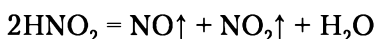
Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в разбавленных растворах. Она неустойчива, поэтому в чистом виде не существует. Формула азотистой кислоты может быть представлена в виде двух таутомерных форм:



Нитрит-ион NO_2^- имеет угловую форму:

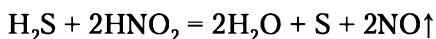


При нагревании азотистая кислота расщепляется:

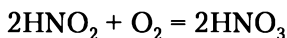


Азот в азотистой кислоте имеет степень окисления +3, что соответствует промежуточному состоянию между наивысшей (+5) и низшей (−3) степенями окисления. Поэтому азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислитель:

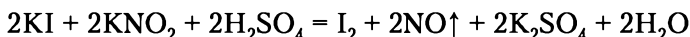


Восстановитель:



Соли азотистой кислоты — нитриты — являются устойчивыми соединениями и за исключением AgNO_2 легко растворимы в воде. Как и сама азотистая кислота, нитриты обладают окислительно-восстановительными свойствами.

Окислитель:



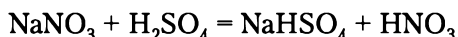
Восстановитель:



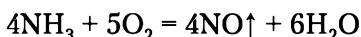
Реакция с KI в кислой среде находит широкое применение в аналитической химии для обнаружения нитрит-иона NO_2^- (выделяющийся свободный иод окрашивает раствор крахмала).

Большинство солей азотистой кислоты ядовиты. Наибольшее применение имеет нитрит натрия NaNO_2 , который широко используют в производстве органических красителей, лекарственных веществ, в аналитической химии. В медицинской практике применяется как сосудорасширяющее средство при стенокардии.

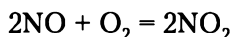
Азотную кислоту HNO_3 в лабораторных условиях можно получить действием концентрированной серной кислоты на NaNO_3 :



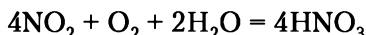
Азотную кислоту в промышленных масштабах получают каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха. Этот метод получения HNO_3 состоит из нескольких стадий. Вначале смесь аммиака с воздухом пропускают над платиновым катализатором при 800°C . Аммиак при этом окисляется до NO :



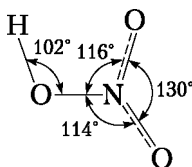
При охлаждении происходит дальнейшее окисление NO до NO_2 :



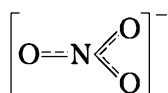
Образующийся NO_2 растворяется в воде с образованием HNO_3 :



Чистая азотная кислота — это бесцветная жидкость, которая при 42°C переходит в кристаллическое состояние. На воздухе она «дымит», так как пары ее с влагой воздуха образуют мелкие капельки тумана. С водой смешивается в любых соотношениях. HNO_3 имеет плоское строение:

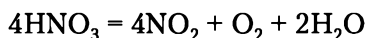


Азот в HNO_3 является однозарядным и четырехвалентным. Нитрат-ион NO_3^- имеет форму плоского треугольника, что объясняется sp^2 -гибридизацией валентных орбиталей азота:



Азотная кислота относится к числу наиболее сильных кислот. В водных растворах она полностью диссоциирована на ионы H^+ и NO_3^- .

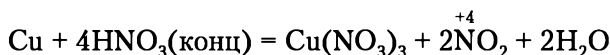
Для азотной кислоты характерны исключительно окислительные свойства. Азот в азотной кислоте находится в состоянии наивысшего окисления +5, поэтому он может только присоединять электроны. Уже под влиянием света азотная кислота разлагается с выделением NO_2 и O_2 :



В зависимости от концентрации азотной кислоты и природы восстановителя образуются различные продукты, где азот проявляет степень окисления от +4 до -3: NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 .

Концентрированная азотная кислота окисляет большинство металлов (кроме золота и платины).

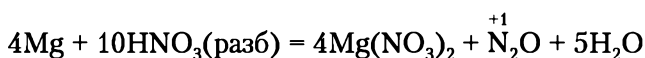
При взаимодействии концентрированной HNO_3 с малоактивными металлами, как правило, образуется NO_2 :



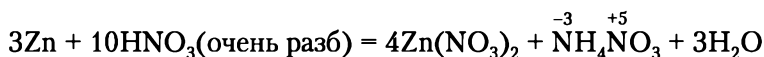
Однако разбавленная азотная кислота в этом случае восстанавливается до NO :



Если в реакцию окисления с разбавленной азотной кислотой вступают более активные металлы, то выделяется N_2O :



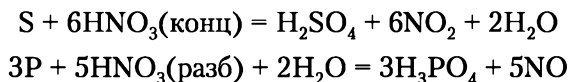
Очень разбавленная азотная кислота при взаимодействии с активными металлами восстанавливается до солей аммония:



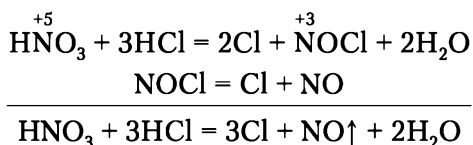
Железо легко взаимодействует с разбавленной азотной кислотой и не реагирует на холоде с концентрированной. Аналогично ведут себя хром и алюминий. Объясняется это тем, что на поверхности этих металлов образуются оксидные пленки, которые и тормозят дальнейшее окисление металла (пассивация металла).

Таким образом, при взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется.

Неметаллы при нагревании с HNO_3 окисляются до кислородных кислот. В зависимости от концентрации азотная кислота восстанавливается до NO_2 или NO :



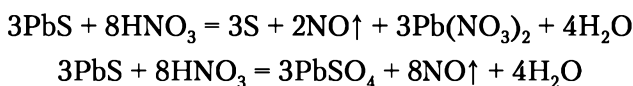
Смесь, состоящая из одного объема азотной и трех объемов концентрированной соляной кислоты, называется *царской водкой*. Эта смесь — более сильный окислитель и растворяет такие благородные металлы, как золото и платину. Действие царской водки основано на том, что HNO_3 окисляет HCl с выделением нитрозилхлорида, разлагающегося с образованием атомарного хлора и NO . Роль окислителя при взаимодействии с металлами выполняет хлор:



Взаимодействие с золотом протекает по реакции



Азотная кислота в зависимости от концентрации по-разному ведет себя по отношению к сульфидам, проявляющим восстановительные свойства. Так, разбавленная азотная кислота (до 20%) окисляет сульфид-ион S^{2-} до нейтральной серы, а сама восстанавливается до NO . Более концентрированная азотная кислота (30%-ный раствор) окисляет S^{2-} до SO_4^{2-} , восстанавливаясь при этом до NO :



В безводной азотной кислоте протекают следующие равновесные процессы:



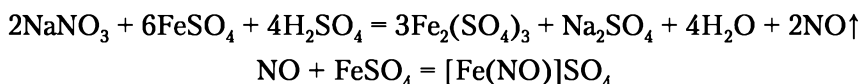
Для распознавания нитрат-иона NO_3^- и отличия его от нитрит-иона NO_2^- пользуются несколькими реакциями:

а) нитраты в щелочной среде могут быть восстановлены до аммиака металлами — цинком или алюминием:



(выделяющийся газообразный аммиак можно обнаружить по посинению влажной лакмусовой бумаги);

б) сульфат железа(II) в кислой среде окисляется азотной кислотой до сульфата железа(III). Азотная кислота восстанавливается до NO , который с избытком FeSO_4 образует комплексное соединение бурого цвета:

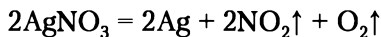


Соли азотной кислоты, называемые нитратами, — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании они разлагаются с вы-

делением O_2 . Нитраты, содержащие щелочные металлы и металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов левее магния (включая магний), с отщеплением кислорода переходят в соответствующие нитриты:



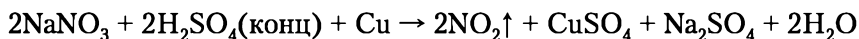
Нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов правее меди, расщепляются с образованием свободных металлов:



Нитраты остальных металлов разлагаются до оксидов:



Для качественного обнаружения применяется реакция



в результате которой выделяется бурый газ (NO_2).

Так как нитраты легко отщепляют кислород при высоких температурах и, следовательно, являются окислителями, то их применяют для изготовления легко воспламеняющихся и взрывчатых смесей. Например, порох представляет собой смесь состава 68% KNO_3 , 15% S и 17% C.

Наиболее важное значение имеют $NaNO_3$ (чилийская селитра), KNO_3 (калийная селитра), NH_4NO_3 (аммонийная селитра) и $Ca(NO_3)_2$ (кальцевая селитра). Все эти соединения используются в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Биологическая роль азота. Азот — это макроэлемент, входит в состав аминокислот белков, РНК и ДНК, гормонов, ферментов, витаминов и многих других жизненно важных субстратов.

14.6. Фосфор

Историческая справка

Фосфор был открыт Х. Брэндом в 1669 г. Лавуазье много позже доказал, что фосфор — самостоятельный химический элемент. Ж. Л. Пруст и М. Клапрот доказали, что фосфор широко распространен в земной коре, главным образом в виде фосфата кальция. Еще в 1715 г. И. Генсинг установил наличие фосфора в мозговой ткани, а в 1769 г. Ю. Ган доказал, что в костях содержится много фосфора.

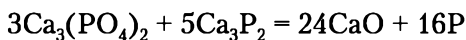
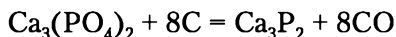
Фосфор относится к числу распространенных элементов. Содержание фосфора в земной коре составляет 0,04% от общего числа атомов.

Фосфор, подобно углероду, водороду и азоту, — необходимая составная часть всех живых клеток животных и растений; особенно богаты органическими соединениями фосфора мозг и нервные клетки.

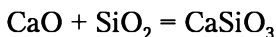
В силу своей химической активности фосфор в природе в свободном виде не встречается. Он встречается главным образом в виде апатитов $Ca_5Hal(PO_4)_3$, где Hal — F, реже Cl или OH; фосфоритов $Ca_3(PO_4)_2$.

Еще в 1924 г. академиком А. Е. Ферсманом были открыты громадные запасы апатитов на Кольском полуострове. Большие запасы фосфоритов находятся в горах Кара-Тау в Казахстане.

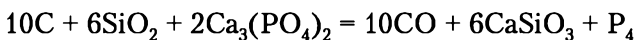
Процесс получения фосфора протекает в специальных печах при температуре электрической дуги и состоит из двух стадий:



Для ускорения реакции к исходной смеси добавляют SiO_2 , который снижает температуру плавления фосфорита и связывает оксид кальция:



Поэтому суммарная реакция получения фосфора может быть написана в виде уравнения



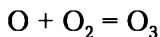
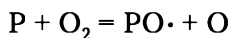
Свойства фосфора и его соединений. Фосфор образует три основные аллотропные модификации: белый, красный и черный фосфор. Наибольшее значение имеет **белый фосфор**. На воздухе самовоспламеняется, в темноте светится. В жидком, растворенном состоянии, а также в парах ниже 1000°C устойчивы четырехатомные молекулы P_4 , имеющие форму тетраэдра. Получают белый фосфор при быстром охлаждении паров фосфора. Очень ядовит!

В молекуле P_4 связи С—С легко разрываются, этим и объясняется высокая химическая активность белого фосфора и склонность переходить в более стабильные полимерные модификации, например в красный. **Красный фосфор** получают длительным нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при $250\text{--}300^\circ\text{C}$. По своим свойствам он отличается от белого: это порошок темно-красного цвета, не ядовит. Существует несколько форм красного фосфора, которые являются полимерными веществами, состоящими из пирамидально связанных атомов. Физические свойства красного фосфора (температура плавления, плотность, цвет) зависят от способов получения. При возгонке красного фосфора в парообразное состояние переходят молекулы P_2 , которые при конденсации рекомбинируются в молекулы P_4 , т.е. переходят в белый фосфор.

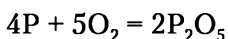
Черный фосфор получают нагреванием белого фосфора при 200°C под высоким давлением. Эта модификация фосфора имеет атомно-слоистую структуру. По внешнему виду черный фосфор похож на графит, но в отличие от последнего является полупроводником.

Кислородные соединения фосфора более устойчивые, чем азота, а водородные соединения менее прочные по сравнению с аммиаком. Если NH_3 можно получить непосредственным синтезом из азота и водорода, то PH_3 получают косвенно. Химическая активность фосфора значительно выше, чем азота.

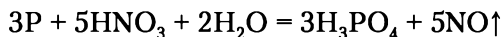
В отличие от азота фосфор легко окисляется кислородом, галогенами и другими сильными окислителями. При взаимодействии фосфора с кислородом воздуха (окисление на воздухе) получают радикал $\text{PO}\cdot$ — фосфорил — и атомарный кислород, который с молекулой O_2 образует O_3 . Процесс окисления сопровождается свечением (хемолуминесценцией):



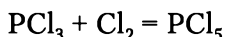
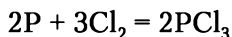
При горении фосфора образуется оксид фосфора(V):



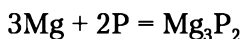
При действии азотной кислоты фосфор окисляется до PO_4^{3-} :



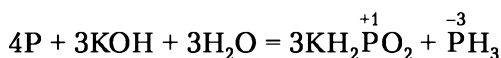
В реакциях с галогенами фосфор может окисляться с образованием PCl_3 и PCl_5 :



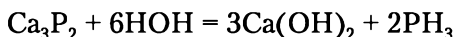
При взаимодействии с металлами образуются фосфиды:



Наряду с этими реакциями фосфор способен и к реакциям диспропорционирования. Так, нагревание фосфора со щелочами приводит к образованию фосфина и соответствующей соли фосфорноватистой кислоты:

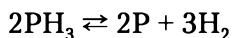


Фосфор в обычных условиях не взаимодействует с водородом, поэтому PH_3 получают либо реакцией фосфора со щелочами, либо взаимодействием фосфидов с водой:

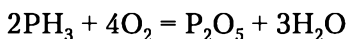


Фосфин PH_3 — бесцветный газ, растворим в воде. Очень ядовит! В химическом отношении напоминает NH_3 , хотя и отличается по ряду свойств.

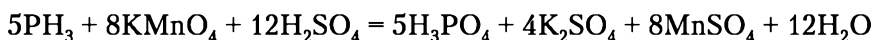
По аналогии с аммиаком PH_3 при нагревании разлагается на фосфор и водород. Реакция обратимая:



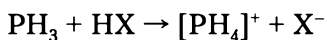
При высокой температуре PH_3 загорается с образованием P_2O_5 :



Под действием сильных окислителей происходит окисление фосфина до фосфорной кислоты:



С кислотами фосфин образует соли фосфония:

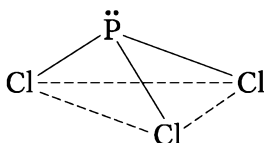


Строение катиона фосфония $[PH_4]^+$ аналогично аммонии $[NH_4]^+$, но соли фосфония образуются только с очень сильными безводными кислотами.

Соединения фосфора с металлами следует рассматривать как соли PH_3 (H_3P), хотя он обладает весьма слабыми кислотными свойствами.

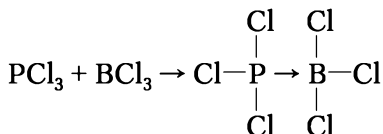
В соединениях с галогенами фосфор может проявлять степень окисления +3 и +5 (PCl_3 и PCl_5). Тригалогениды фосфора, кроме PF_3 , получают прямым галогенированием. При избытке хлора, как это было показано, образуется PCl_5 . В соединениях P^{3+} в образовании связей принимают участие

три или четыре sp^3 -гибридные орбитали атома фосфора, вследствие чего связи располагаются либо пирамидально, либо тетраэдрически. Так, молекула PCl_3 представляет собой тригональную пирамиду с атомом С в вершине:



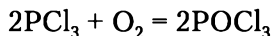
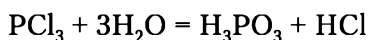
В ряду галогенидов $\text{PF}_3 - \text{PCl}_3 - \text{PBr}_3 - \text{PI}_3$ устойчивость молекул падает.

Тригалогениды являются донорами электронной пары, поэтому легко вступают во взаимодействие с акцепторами электронов по донорно-акцепторному механизму:

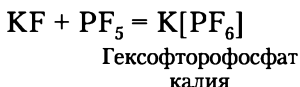
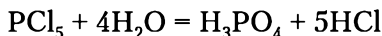


PF_3 — бесцветный, ядовитый газ. Он образует с переходными металлами такие же комплексы, как и CO . В отличие от других тригалогенидов PF_3 не обладает свойствами кислот Льюиса, поэтому гидролиз его происходит медленно.

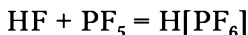
PCl_3 — легко кипящая жидкость, энергично гидролизуется до фосфористой кислоты и легко окисляется кислородом до POCl_3 :



Пентагалогениды фосфора PNaI_5 более просты по структуре, их молекулы имеют форму тригональной бипирамиды, являются типичными кислотными соединениями. Так, они гидролизуются до соответствующих кислот, а в неводной среде легко реагируют с основными фторидами:

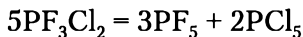


В среде жидкого HF образуется неустойчивая гексафторфосфорная кислота HPF_6 :



Из пентагалогенидов фосфора соединение с иодом неизвестно. PF_5 — бесцветный газ, PCl_5 и PBr_5 — твердые вещества. В парах PBr_5 полностью диссоциирован на PBr_3 и Br_2 .

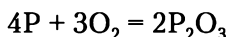
Кроме производных какого-либо одного галогена, известны смешанные галогениды, например PF_3Cl_2 . Устойчивость подобных галогенидов меньше, поэтому при нагревании они разлагаются:



14.7. Кислородные соединения фосфора

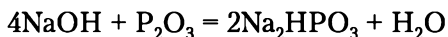
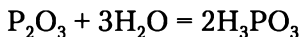
С кислородом фосфор образует ряд оксидов, из которых наиболее изучены и важны в практическом отношении оксид фосфора(V) P_2O_5 и оксид фосфора(III) P_2O_3 . Кроме этих оксидов известно и другое соединение — P_2O_4 , которое можно рассматривать как смешанный оксид, состоящий из двух первых.

Оксид фосфора(III) P_2O_3 образуется при горении фосфора в условиях ограниченного доступа кислорода:

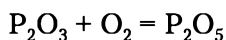


P_2O_3 представляет собой белые кристаллы, полиморфен. Существует в виде нескольких модификаций, построенных из пирамидальных структурных единиц PO_3 . Экспериментальное определение молекулярной массы показывает, что в газообразном состоянии существует модификация, отвечающая формуле P_4O_6 , т.е. удвоенной $(P_2O_3)_2$. Обычная форма P_2O_3 имеет молекулярную решетку, образованную молекулами P_4O_6 .

По своим химическим свойствам P_2O_3 является кислотным оксидом: при взаимодействии с водой образуется фосфористая кислота $H_2[PO_3H]$, а в реакции со щелочами он дает соответствующие соли:



P_2O_3 обладает восстановительными свойствами; кислородом окисляется до P_2O_5 :



Фосфористая кислота $H_2[PO_3H]$ — бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Фосфористая кислота, а также ее моно- и диэфиры характеризуются наличием в их молекуле одного неокислотного водорода, который связан не с атомом кислорода, а непосредственно с атомом фосфора. Поэтому формулу фосфористой кислоты правильно писать $H_2[PO_3H]$ или $HP(O)(OH)_2$ (рис. 14.5).

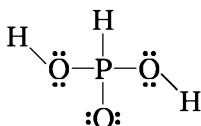


Рис. 14.5. Структура фосфористой кислоты

Соответственно этой формуле фосфористая кислота является двухосновной кислотой и дает два ряда солей — однозамещенные $NaHPO_3H$ и двухзамещенные Na_2PO_3H . Соли называются фосфитами.

Фосфит-ион имеет формулу $HP(O)_2^{2-}$, а не PO_3^{3-} . Наоборот, в триэфирах фосфористой кислоты, подобно тригалогенидам, фосфор образует только

три связи, что соответствует структуре $P \begin{smallmatrix} \nearrow OR \\ \searrow OR \\ \downarrow OR \end{smallmatrix}$.

Таким образом, для фосфористой кислоты можно предположить наличие двух таутомерных форм (рис. 14.6). Из них самой кислоте соответствует структура (I), а ее производным — эфирам — структура (II).

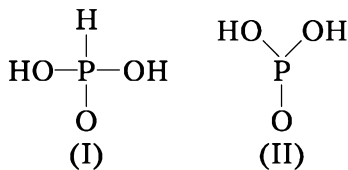
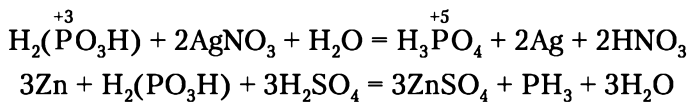
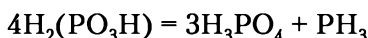


Рис. 14.6. Таутомерные формы фосфористой кислоты

Фосфористая кислота обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами:

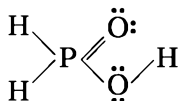


Фосфористая кислота способна и к реакции диспропорционирования, при этом образуются H_3PO_4 и PH_3 :

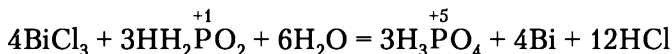


Обычно фосфористую кислоту получают гидролизом PCl_3 или взаимодействием P_2O_3 с водой (см. параграф 14.6).

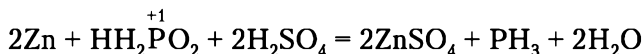
Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота H_3PO_2 содержит два неокислотных атома водорода, непосредственно связанных с атомом фосфора:



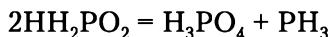
Поэтому она является одноосновной кислотой, образующей гипофосфит-ион H_2PO_2^- , следовательно, формулу этой кислоты правильно писать HNH_2PO_2 . Как сама кислота, так и гипофосфит-ион обладают сильными восстановительными свойствами, причем эти свойства выражены у иона сильнее:



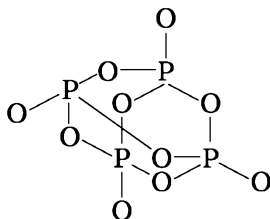
При взаимодействии с металлами HNH_2PO_2 проявляет типичные окислительные свойства, восстанавливаясь до PH_3 :



Если нагреть кристаллическую HNH_2PO_2 , то происходит реакция диспропорционирования:

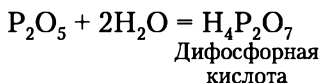
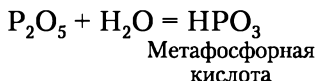
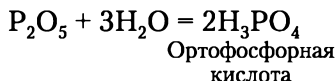


Оксид фосфора(V) P_2O_5 в парообразном состоянии имеет состав P_4O_{10} . Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров PO_4 , каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода:



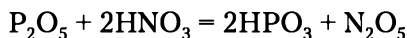
В твердом состоянии он существует в нескольких модификациях, отличающихся расположением тетраэдров PO_4 .

P_2O_5 представляет собой белоснежный кристаллический порошок, возгоняющийся при нагревании; очень жадно поглощает воду, образуя фосфорные кислоты:

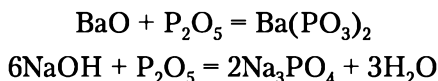


Эта особенность P_2O_5 позволяет широко использовать его в качестве эффективного водоотнимающего средства.

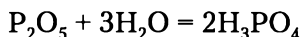
При низких температурах P_2O_5 отнимает воду у азотной кислоты:



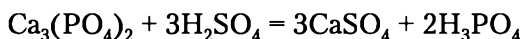
P_2O_5 проявляет типичные свойства кислотных оксидов, вступая во взаимодействие с основными оксидами и гидроксидами:



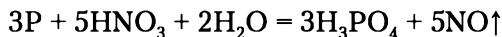
Ортофосфорная кислота (фосфорная кислота) H_3PO_4 — важная кислота фосфора. Получают ее взаимодействием P_2O_5 с водой:



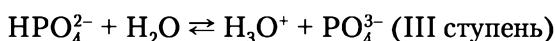
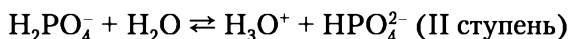
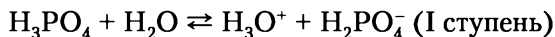
Менее чистая кислота получается при действии H_2SO_4 на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$:



В лаборатории фосфорную кислоту можно получить окислением фосфора 30%-ной HNO_3 :



Ортофосфорная кислота намного слабее серной и азотной кислот. Как правило, она устойчива и не обладает окислительными свойствами. H_3PO_4 — трехосновная кислота, поэтому диссоциирует ступенчато:



Обычно преобладает первая ступень диссоциации.

В фосфорной кислоте все три атома водорода связаны с атомами кислорода. В твердой и жидкой H_3PO_4 молекулы ассоциированы за счет водородных связей (рис. 14.7).

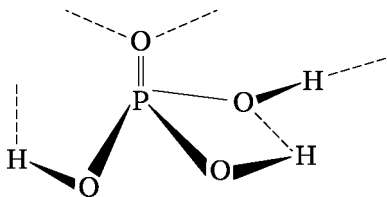


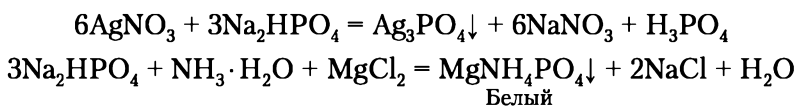
Рис. 14.7. Структура H_3PO_4 в твердой и жидкой фазах

Безводная фосфорная кислота существует в виде белых кристаллов, легко растворимых в воде. Образует три вида солей: одно-, двух- и трехзамещенные фосфаты: дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 ; гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 ; фосфат натрия Na_3PO_4 .

Из солей фосфорной кислоты только фосфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Фосфор в фосфорной кислоте находится в состоянии наивысшего окисления. Это состояние является самой устойчивой его формой. Восстановление фосфорной кислоты до фосфора возможно только при высоких температурах.

Для распознавания солей орто-, мета- и дифосфорных кислот и их анионов пользуются реакцией с AgNO_3 , образующим в присутствии PO_4^{3-} желтый осадок Ag_3PO_4 , а в присутствии $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и PO_3^- — белый осадок. Метафосфорную кислоту можно отличить от дифосфорной по их действию на белок, который в присутствии HPO_3 коагулирует.

Для распознавания иона HPO_4^{2-} пользуются кроме AgNO_3 еще и реакцией с Mg^{2+} :



Анионы ортофосфорной кислоты могут быть связаны между собой кислородными мостиками (рис. 14.8). В образующихся полимерных структурах присутствуют фрагменты трех типов (I—III).

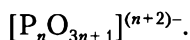


Рис. 14.8. Фрагменты полимерных структур ортофосфорной кислоты

Большое многообразие оксофосфатов объясняется тем, что тетраэдрические структурные единицы PO_4 могут объединяться с соседними единицами PO_4 посредством одной, двух или трех вершин.

Полимерные анионы, имеющие циклическое строение, называют метафосфат-анионами, а линейные анионы — полифосфат-анионами.

Полифосфаты — это соли анионов, отвечающие общей формуле



Примером могут служить диполифосфат-ион $\text{C}_2\text{O}_7^{4-}$ и триполифосфат-ион $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ (рис. 14.9).

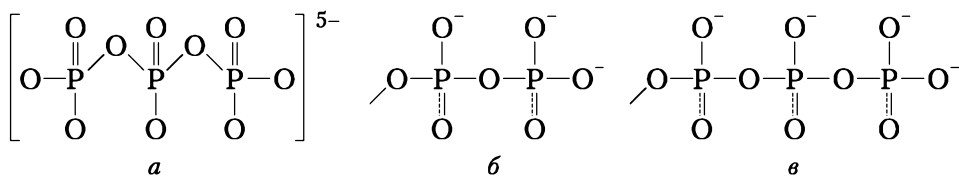


Рис. 14.9. Структура полифосфатов:

a и *б* — дифосфат-ионы; *в* — трифосфат-ион

Метафосфаты — соли анионов общей формулы $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$, к ним относятся триметафосфат-ион и тетраметафосфат-ион (рис. 14.10).

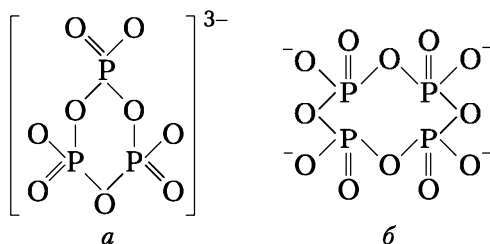


Рис. 14.10. Структура метафосфатов:

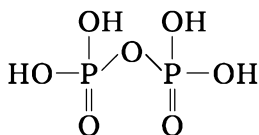
a — триметафосфат-ион; *б* — тетраметафосфат-ион

Дифосфорная кислота (пирофосфорная кислота) образуется при постепенном нагревании ортофосфорной кислоты до 260°C:



Она представляет собой мягкую стекловидную массу, легко растворяющуюся в воде.

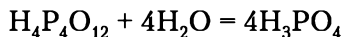
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ является четырехосновной кислотой, которой соответствует структура



Ион $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (см. рис. 14.9, *б*) построен из двух тетраэдров PO_4 с одним общим кислородным атомом. Для этой кислоты характерны соли двух типов: кислые $\text{Me}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и средние $\text{Me}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Кислые соли обычно хорошо растворимы в воде, причем растворы показывают кислую реакцию. Из средних солей растворимы только соли наиболее активных металлов.

При нагревании пирофосфорной кислоты до 300°C постепенно образуются **метафосфорные кислоты** (HPO_3), структуры анионов которых приведены выше (см. рис. 14.10). Из них наибольшее значение имеет тетраметафосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, которая может быть получена взаимодействием избытка P_2O_5 с малым количеством воды.

В растворе $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ постепенно присоединяет воду с образованием H_3PO_4 :

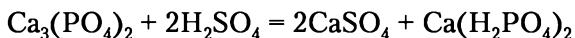


Биологическая роль фосфора. Фосфорорганические соединения участвуют в важнейших биохимических процессах организма. Без этих соединений не мог бы идти процесс обмена углеводов в ткани мозга. Фосфорсодержащий фермент фосфорилаза способствует не только распаду, но и синтезу полисахаридов в мозге. В процессе окисления углеводов в ткани мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический фосфат.

В молекулах нуклеиновых кислот РНК и ДНК мононуклеотиды соединены между собой за счет остатков фосфорной кислоты. Нуклеиновые кислоты РНК и ДНК принимают участие в синтезе белка, передаче наследственных признаков и в других биохимических процессах, без которых просто невозможно существование живого организма.

Соли фосфорной кислоты представляют собой ценные минеральные удобрения, производство которых является одной из важнейших задач химической промышленности. К их числу относятся удобрения — суперфосфат, двойной суперфосфат, преципитат, аммофос.

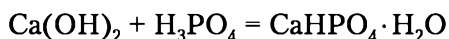
Суперфосфат — смесь $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Для получения суперфосфата природный фосфорит обрабатывается серной кислотой:



Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ получают действием фосфорной кислоты на природный фосфат кальция:



Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нерастворим в воде, но растворяется в кислых почвах. Чистый преципитат употребляется в качестве фосфорноизвестковой добавки к корму скота. Получают его по уравнению реакции



Аммофос — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — ценное удобрение, содержащее азот, и фосфор. Получают взаимодействием аммиака с фосфорной кислотой.

Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 применяют в медицине при повышенной кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами. Входит в состав препарата «Уродан».

14.8. Мышьяк. Сурьма. Висмут

Кроме азота и фосфора в 15-ю группу входят мышьяк, сурьма и висмут (образуя подгруппу мышьяка).

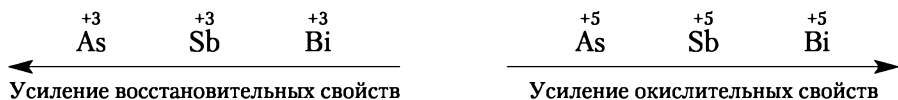
Историческая справка

Мышьяк и сурьма относятся к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена. В 1789 г. А. Лавуазье мышьяк и сурьму как самостоятельные элементы включил в список простых веществ.

Первые сведения о металлическом висмуте, его добыче и переработке встречаются в трудах средневекового химика Агриколы (1529). Символ элемента Bi впервые введен в химическую номенклатуру в 1819 г. Й. Я. Берцелиусом.

С увеличением радиуса атомов изменяются окислительно-восстановительные свойства: окислительные свойства убывают, восстановительные усиливаются.

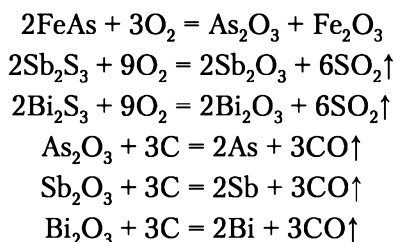
Висмут — металл, а мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение. Для всех трех элементов характерны степени окисления $-3, 0, +3$ и $+5$. Степень окисления $+5$ наиболее характерна для Sb, менее для As и неустойчива для Bi. Сравнительная окислительно-восстановительная активность мышьяка, сурьмы и висмута в различных состояниях окисления ($+3$ и $+5$) может быть выражена следующей схемой:



Важнейшие соединения мышьяка, сурьмы и висмута сходны между собой по строению, ионно-электронной и окислительно-восстановительной характеристикам. Это относится и к водородным, и к кислородным соединениям, и к галогенидам. Кислородсодержащие соединения обычно проявляют кислотный характер.

Мышьяк, сурьма и висмут в природе встречаются преимущественно в соединениях с серой. Среди них наибольшее значение имеют реальгар As_4S_4 , аурипигмент As_2S_3 , лёллингит $FeAs_2$, сурьмяный блеск (антимонит) Sb_2S_3 , висмутовый блеск Bi_2S_3 , мышьяковый цвет As_2O_3 , сурьмяная охра Sb_2O_3 , висмутовая охра Bi_2O_3 .

Получение мышьяка, сурьмы и висмута сводится к их восстановлению из соответствующих оксидов. Обычно в качестве восстановителя используется уголь:



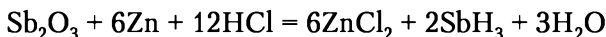
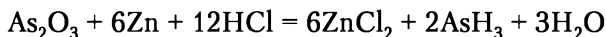
Свойства элементов подгруппы мышьяка. В виде простых веществ мышьяк, сурьма и висмут похожи на металлы, проводят электрический ток и теплоту, но в отличие от настоящих металлов лишены таких свойств, как упругость, пластичность, ковкость и т.п. Эти вещества очень хрупки и легко измельчаются при растирании.

Мышьяк образует два аллотропных видоизменения: металлический мышьяк, устойчивый в твердом состоянии при обычных условиях и при нагревании; желтый мышьяк, отличающийся своей неустойчивостью. Металлический мышьяк при нагревании возгоняется.

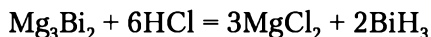
Сурьма существует в виде кристаллической и желтой аллотропной модификации. Кристаллическая сурьма образует гексагональные кристаллы (изоморфные кристаллам мышьяка), по внешнему виду напоминает металл, но очень хрупкий. Желтая модификация сурьмы аналогична желтому мышьяку, но еще более неустойчива.

Висмут — относительно мало распространенный элемент. Представляет собой блестящий металл белого цвета с красноватым оттенком. Хрупок, легко измельчается. Проводит электрический ток, но хуже, чем истинные металлы.

С водородом мышьяк, сурьма и висмут образуют соединения общей формулы RH_3 (AsH_3 — арсин, SbH_3 — стибин и BiH_3 — висмутин). Арсин и стибин получают при действии кислот на соответствующий оксид в присутствии цинка:

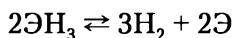


BiH_3 получают при растворении сплава Bi с Mg в соляной кислоте:

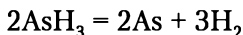


Аналогично можно получить также AsH_3 и SbH_3 .

В гидридах степень окисления элементов равна -3 . Все три гидрида очень нестойки, причем их неустойчивость усиливается от H_3As к H_3Bi . Арсин разлагается при $300-400^\circ C$, SbH_3 разлагается при более низкой температуре, а BiH_3 разлагается уже при комнатной температуре:



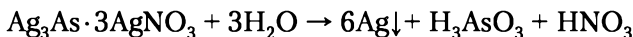
На способности гидридов разлагаться при нагревании основана специфическая качественная **реакция Марша**, позволяющая устанавливать присутствие этих трех элементов в исследуемом веществе. Метод Марша широко используется в судебно-химических исследованиях при обнаружении мышьяка. В основе этого метода лежит реакция восстановления мышьяка из его соединений до AsH_3 , который при пропускании через накалившуюся, наполненную водородом стеклянную трубку разлагается с образованием черно-бурого осадка элементарного мышьяка — мышьякового зеркала:



Водородные соединения элементов подгруппы мышьяка обладают сильными восстановительными свойствами. Так, если подействовать арсином на $AgNO_3$, то образуется металлическое серебро (реакция Гутцайта):

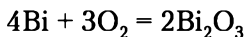
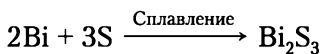
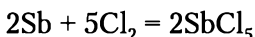
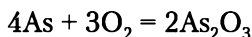


Осадок (пятно)
желтого цвета



Осадок (пятно)
черного цвета

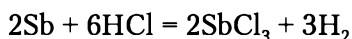
Под действием окислителей мышьяк и сурьма могут окисляться до As^{+3} , Sb^{+3} , Sb^{+5} , As^{+5} . Висмут обычно окисляется до Bi^{+3} , но при действии очень сильных окислителей на соединения Bi можно получить соединения Bi^{+5} :



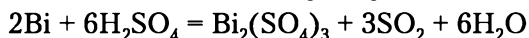
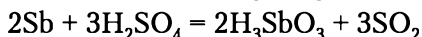
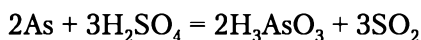
По отношению к кислотам мышьяк, сурьма и висмут ведут себя по-разному. С соляной кислотой мышьяк в присутствии кислорода образует AsCl_3 :



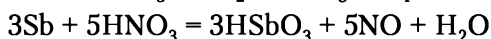
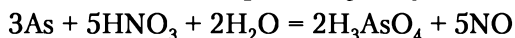
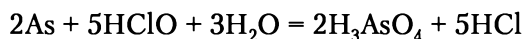
На сурьму разбавленные кислоты не действуют. Концентрированная HCl растворяет сурьму:



Висмут с разбавленными серной и соляной кислотами не реагирует. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой мышьяк, сурьма и висмут окисляются, образуя соединения со степенью окисления +3:



Концентрированная азотная кислота и хлорноватистая кислота окисляют сурьму и мышьяк до степени окисления +5:

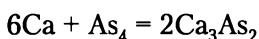


Висмут в концентрированной кислоте пассивируется, а в разбавленной, растворяясь, дает нитрат:

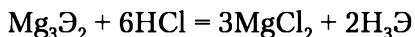


В ряду стандартных электродных потенциалов Sb и Bi располагаются между водородом и медью, поэтому при взаимодействии с кислотами водород этими элементами не вытесняется.

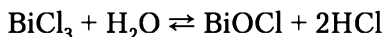
При взаимодействии с элементами 1-й и 2-й групп образуются солеподобные соединения: арсениды, стибиды (антимониды) и висмутиды, в которых As , Sb и Bi проявляют степень окисления -3. Например:



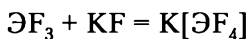
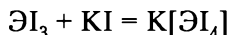
Действием разбавленных кислот на эти соединения получают соответствующие гидриды по схеме



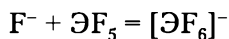
Степени окисления +3 и +5 мышьяк и его аналоги проявляют кроме кислородных соединений и в галогенидах. Молекулы имеют форму треугольных пирамид с атомом Э в вершине и валентным углом $\text{Hal}-\text{Э}-\text{Hal}$ около 100° . В этих соединениях As , Sb и Bi сохраняют несвязывающую ns^2 -электронную пару. Тригалогениды мышьяка AsHal_3 схожи с тригалогенидами фосфора. SbCl_3 отличается от них тем, что он растворяется в небольшом объеме воды с образованием прозрачного раствора, который при разбавлении дает нерастворимые оксохлориды SbOCl и $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Простых ионов Sb^{3+} в растворах не существует. Трихлорид висмута BiCl_3 гидролизует до BiOCl , но эта реакция обратима:



Для галогенидов ЭHal_3 характерна склонность к реакциям присоединения с образованием комплексных соединений:



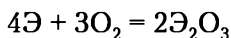
В ряду $\text{AsHal}_3 - \text{SbHal}_3 - \text{BiHal}_3$ кислотные свойства ослабевают и усиливаются основные. Для всех элементов описаны пентафториды ЭF_5 , а для сурьмы — еще и хлорид SbCl_5 . Пентафториды As и Sb — сильные акцепторы фторид-иона, образующие ионы MF_6^- . Тенденция к комплексообразованию по схеме



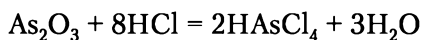
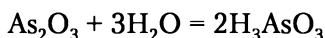
особенно сильно выражена у сурьмы, в меньшей степени — у мышьяка и еще слабее — у висмута. Фториды ЭF_5 всех трех элементов являются сильными окислителями, причем эта способность увеличивается в ряду $\text{AsF}_5 - \text{SbF}_5 - \text{BiF}_5$.

Мышьяк, сурьма и висмут образуют оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$. Устойчивость состояния с высшей степенью окисления уменьшается с увеличением заряда ядра в ряду As — Sb — Bi, при этом основные свойства оксидов возрастают в ряду As — Sb — Bi. Так, у As_2O_3 преобладают кислотные свойства, у Sb_2O_3 — основные свойства, а Bi_2O_3 обладает отчетливо выраженными основными свойствами.

Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ легко образуются при непосредственном взаимодействии элементов с кислородом по схеме



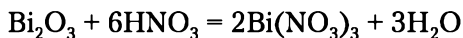
As_2O_3 — белый мышьяк. Проявляет преимущественно кислотные свойства. Он взаимодействует с H_2O , щелочами и галогеноводородными кислотами:



Sb_2O_3 в воде практически нерастворим, но взаимодействует с HCl и щелочами.

Взаимодействие As_2O_3 и Sb_2O_3 со щелочами приводит к образованию тетрагидроксоарсенатов(III) $\text{K}[\text{As}(\text{OH})_4]$ и тетрагидроксоантимонатов(III) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$.

Bi_2O_3 в воде не растворяется, со щелочами практически не реагирует, но легко взаимодействует с кислотами, образуя соли:



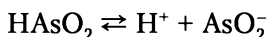
Оксидам R_2O_3 соответствуют гидроксиды типа $\text{Э}(\text{OH})_3$, химические свойства которых изменяются в той же последовательности, что и оксидов.

$\text{As}(\text{OH})_3$ амфотерен, с преобладанием кислотных свойств. В свободном состоянии не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота H_3AsO_3 , называемая мышьяковистой кислотой. Соли этой кислоты — арсениты.

$\text{Sb}(\text{OH})_3$ также амфотерен, но с преобладанием основных свойств. Кислотно-основная ионизация у этих гидроксидов выражена слабо.

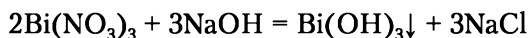
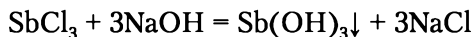
У $\text{Bi}(\text{OH})_3$ явно преобладают основные свойства. Следовательно, кислотные свойства в ряду $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ослабевают, а основные усиливаются.

$\text{As}(\text{OH})_3$ может быть получен взаимодействием As_2O_3 с водой. Поскольку у $\text{As}(\text{OH})_3$ преобладают кислотные свойства, то в водном растворе он ведет себя как кислота H_3AsO_3 :

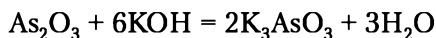


Равновесие в первой из этих реакций сильно смещено вправо.

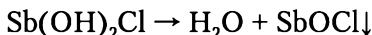
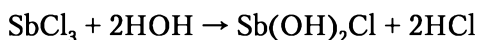
Гидроксиды $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в воде практически не растворяются. Их обычно получают действием растворов щелочей на соответствующие соли:



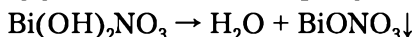
Соли мышьяковистой кислоты называются **арсенитами** и получаются при действии щелочей на As_2O_3 :



Соли $\text{Sb}(\text{III})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ легко гидролизуются с образованием основных солей, которые в дальнейшем разлагаются до малорастворимых в воде оксо-солей:

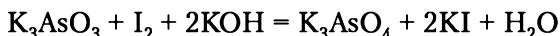


Хлорид
оксосурьмы(III)

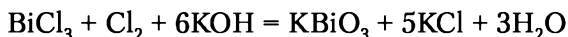


Нитрат
оксовисмута(III)

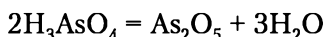
Соединения $\text{As}(\text{III})$ являются восстановителями; при их окислении получают соединения $\text{As}(\text{V})$. Так, в слабощелочной среде арсениты могут быть окислены свободным иодом до арсенатов:



Производные $\text{Sb}(\text{III})$ обладают меньшей восстановительной способностью, а окисление соединений $\text{Bi}(\text{III})$ возможно лишь энергичными окислителями в сильнощелочной среде:

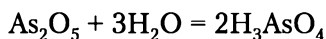


Оксид мышьяка(V) As_2O_5 непосредственным окислением мышьяка не образуется. Его получают дегидратацией мышьяковой кислоты H_3AsO_4 :



Sb_2O_5 в чистом виде выделить трудно, поскольку в процессе его получения происходят частичная потеря кислорода и образование Sb_2O_4 .

As_2O_5 и Sb_2O_5 в обычных условиях — твердые вещества. По своей структуре и свойствам As_2O_5 напоминает P_2O_5 . Так, легко растворяясь в воде, As_2O_5 образует мышьяковую кислоту H_3AsO_4 :



Sb_2O_5 в воде растворим мало, но легко растворяется в щелочах с образованием гексагидроксостибатов(V) типа $\text{Me}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$:



При сплавлении As_2O_5 и Sb_2O_5 со щелочами образуются арсенаты(V) и стибаты(V) типа $\text{Me}\overset{+1}{\text{Э}}\text{O}_3$; $\text{Me}\overset{+3}{\text{Э}}\text{O}_4$ и $\text{Me}_2\overset{+2}{\text{Э}}\text{O}_7$, которые в своем большинстве полимерны.

Кристаллизацией из водных растворов обычно получают арсенаты типа $\overset{+1}{\text{Me}}_3\text{AsO}_4$.

Оксиду As_2O_3 соответствует оксоарсенат водорода или мышьяковая кислота H_3AsO_4 , которая слабее фосфорной. Как трехосновная кислота H_3AsO_4 образует три типа солей — арсенаты Na_3AsO_4 , дигидроарсенаты NaH_2AsO_4 и гидроарсенаты Na_2HAsO_4 .

Оксиду Sb_2O_5 соответствует сурьмяная кислота H_3SbO_4 , однако она существует в водных растворах в нескольких формах. Попытка выделить сурьмяные кислоты приводит к образованию осадков неопределенного состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

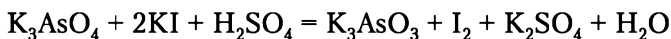
Соли сурьмяной кислоты (антимонаты) соответствуют обычно гексагидроксурьмяной кислоте, формула которой $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, отвечает гидратированной метаформе $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В свободном состоянии не получены и висмутовые кислоты.

Подобно фосфатам, большинство арсенатов и антимонатов труднорастворимы в воде.

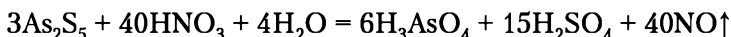
Соединения Bi(V) могут быть получены при действии сильных окислителей на Bi(OH)_3 в концентрированном растворе NaOH . Состав образующихся полимерных висмутатов отвечает формуле $\overset{+1}{\text{Me}}\text{BiO}_3$. Висмутаты рассматривают как соли невыделенной в свободном состоянии висмутовой кислоты.

Окислительная способность в ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ усиливается, поэтому если мышьяковая и сурьмяная кислоты и их соли такие свойства проявляют лишь в кислой среде, то производные Bi окислительные свойства проявляют как в кислой, так и в щелочной среде:

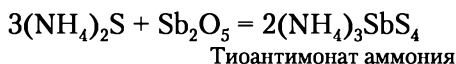
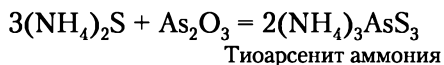


Для элементов подгруппы мышьяка характерны сернистые соединения, обычно нерастворимые в воде и разбавленных кислотах.

As_2S_3 и As_2S_5 нерастворимы в концентрированной HCl , но концентрированная HNO_3 растворяет их:

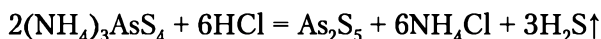


Сульфиды этих элементов проявляют определенную аналогию свойств оксидов As_2O_3 и Sb_2O_5 . Так, при взаимодействии сульфидов со щелочами образуются соли тиокислот, т.е. кислот, в которых кислород (O^{2-}) заменен на серу (S^{2-}) (например, вместо $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ можно получить $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$):



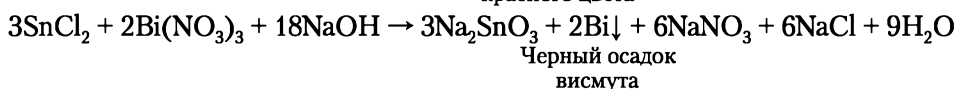
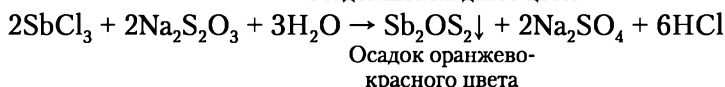
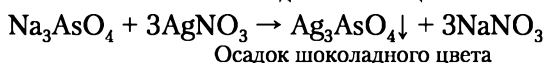
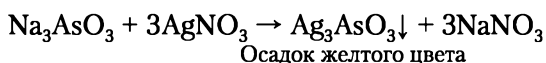
Аналогично протекают процессы для сульфидов сурьмы.

В противоположность им Bi_2S_3 с растворимыми сульфидами почти не реагирует. Тиоарсениты и тиоантимониты в твердом состоянии устойчивы, но соответствующие им тиокислоты обычно распадаются. Тиосоли, содержащие As(V) и Sb(V) , называются соответственно тиоарсенатами и тиоантимонатами. В отличие от своих солей тиокислоты неустойчивы и разлагаются на сульфиды и сероводород:



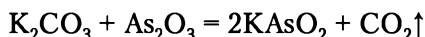
Некоторые тиоарсениты и тиоарсенаты применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Качественные реакции на арсенит-ион AsO_3^{3-} , арсенат-ион AsO_4^{3-} , ион сурьмы(III), ион висмута(III) следующие:



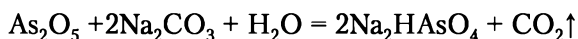
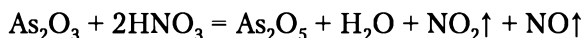
Мышьяк и все его соединения очень ядовиты! Несмотря на это, некоторые соединения находят применение в медицине.

Арсенит калия (калия арсенит) KAsO_2 получают по уравнению реакции



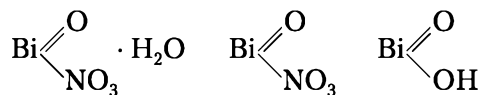
Его применяют как тонизирующее средство при малокровии и истощении нервной системы.

Гидроарсенат натрия (натрия арсенат кристаллический) Na_2HAsO_4 получают окислением As_2O_3 азотной кислотой, затем образовавшийся As_2O_5 обрабатывают карбонатом натрия:



Применяют Na_2HAsO_4 в виде 0,5–1%-ного раствора при малокровии и неврозах. As_2O_3 используют для лечения кожных заболеваний, малокровии, неврастении. В стоматологии применяют для некротизации пульпы.

Нитрат висмута (основной нитрат висмута) обычно является смесью нескольких основных солей:



Его используют в качестве антисептика при желудочно-кишечных заболеваниях. Висмут входит в состав многих органических соединений, широко применяемых в медицине: ксероформа, дерматол и др.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^3$. На p -подуровне наружной оболочки атома азота имеются три неспаренных электрона и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом азота трехвалентен.

У остальных элементов, наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда может переходить один из спаренных s -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной пятью неспаренными электронами. Поэтому элементы P, As, Sb и Bi в возбужденном состоянии пятивалентные. Все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +5.

Азот и фосфор относятся к биогенным макроэлементам и органогенам, входят в состав эндогенных соединений (нуклеиновые кислоты, аминокислоты, белки, нуклеотиды и др.)

Мышьяк, сурьма и висмут относятся к токсичным элементам.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 15-й группы (назовите положение в периодической системе элементов, электронные формулы и электронно-структурные диаграммы валентных слоев атомов и элементарных ионов, возможные и проявляемые степени окисления).

2. Объясните строение водородных соединений элементов группы азота. Почему нейтральная молекула RNH_3 присоединяет протон? Какая связь и по какому механизму в этом случае формируется?

3. Назовите способы получения аммиака в лаборатории и промышленности. Объясните особенности строения молекулы аммиака, ее способность образовывать водородную связь и влияние этого явления на растворимость.

4. Сколько существует оксидов азота? Какие из оксидов относятся к кислотным?

5. Перечислите качественные реакции на нитрит- и нитрат-ионы.

6. Приведите структурные формулы и объясните строение фосфорных кислот (мета-, орто- и дифосфорная кислоты) и солей фосфорных кислот.

7. Напишите и объясните суть качественных реакций на анионы фосфорных кислот.

8. Назовите особенности гидролиза солей сурьмы(III) и висмута(III).

9. Приведите качественные реакции на арсенит- и арсенат-ионы, ионы сурьмы(III) и висмута(III).

10. Какое применение находят в медицине и фармации соединения элементов 15-й группы?

Глава 15

ЭЛЕМЕНТЫ 16-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 16-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 16-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 16-й группы в медицине и фармации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 16-й группы;

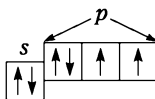
владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 16-й группы.

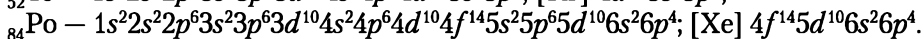
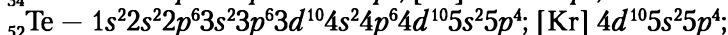
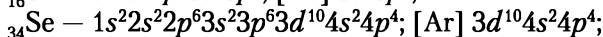
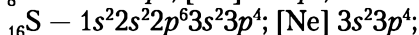
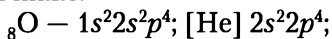
15.1. Общая характеристика

К элементам 16-й группы относятся типические элементы — кислород O, сера S, а также селен Se, теллур Te и полоний Po, выделяемые в подгруппу селена.

В своей наружной электронной оболочке атомы элементов этой группы содержат по шесть электронов, имеющих конфигурацию ns^2np^4 , и распределены в ячейках следующим образом:



Предвнешняя оболочка кислорода содержит два электрона, серы — восемь, а остальных элементов — по 18. Электронные конфигурации приведены ниже:



Наличие двух неспаренных электронов в наружной оболочке указывает на ковалентность 2 в невозбужденном состоянии. Сравнение строения внешних оболочек элементов данной группы показывает, что у S, Se, Te и Po в отличие от кислорода имеются вакантные ячейки d -подуровня. Отсутствие свободных орбиталей во внешнем слое кислорода не дает возможности увеличить число неспаренных электронов, и поэтому единственная валентность его равна 2. Атомы остальных элементов группы имеют в на-

ружной оболочке вакантные ячейки *d*-подуровня, куда при возбуждении могут переходить *s*- и *p*-электроны этого же уровня. Именно этим можно объяснить, что у серы и остальных элементов число неспаренных электронов может быть увеличено до 4 и 6.

Важнейшие характеристики элементов группы приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Физические константы элементов 16-й группы

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус, нм	Металлический радиус, нм	Условные радиусы ионов, нм		Ионизационный потенциал $\vartheta^0 \rightarrow \vartheta^+$, эВ	Сродство к электрону, эВ
				ϑ^{2-}	ϑ^{6+}		
O	15,99	0,073	—	0,136	—	13,61	1,47
S	32,06	0,104	—	0,184	0,030	10,36	2,08
Se	78,9	0,117	0,16	0,198	0,035	9,75	2,02
Te	127,6	0,137	0,17	0,211	0,056	9,01	≈ 2,0
Po	[209]	—	0,17	—	0,067	8,43	1,32

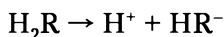
Из данных табл. 15.1 ясно, что с увеличением заряда ядра от кислорода к полонию радиусы нейтральных атомов и ионов увеличиваются, а ионизационные потенциалы уменьшаются. Уменьшается и сродство к электрону.

Восстановительные свойства нейтральных атомов усиливаются от кислорода к полонию, а окислительные в том же направлении понижаются, следовательно, неметаллические свойства ослабевают и увеличиваются металлические. Кислород — типичный неметалл, полоний — металл.

Кислород, сера, селен и теллур образуют соединения с водородом общей формулы H_2R (H_2O , H_2S , H_2Se и H_2Te), а также пероксосоединения типа H_2R_2 (H_2O_2 , H_2S_2 и т.д.). Водородные соединения более устойчивы. Поскольку от кислорода к теллуру радиусы атомов увеличиваются, а сродство к электрону уменьшается, то в ряду водородных соединений атомов этих элементов полярность сильно ослабевает от H_2O к H_2Te . За исключением воды, остальные водородные соединения в этом ряду — газообразные вещества, обладающие специфическим запахом. Прочность связи H_2R также ослабевает от H_2O к H_2Te . Характерной особенностью водородных соединений элементов 16-й группы является то, что в них атом элемента находится

в состоянии низшей степени окисления ($\overset{-2}{R}$), поэтому, легко отдавая электроны, они могут окисляться до $\overset{-2}{R}$, $\overset{0}{R}$, $\overset{+4}{R}$, $\overset{+6}{R}$. Эта особенность обуславливает восстановительные свойства водородных соединений элементов данной группы: в ряду H_2S — H_2Te восстановительные свойства усиливаются. Самый сильный восстановитель — H_2Te .

Водные растворы водородных соединений обладают кислотными свойствами, так как диссоциация этих соединений проходит преимущественно с образованием кислых кислотных остатков:



Все водородные соединения — слабые кислоты.

В соединениях с металлами элементы группы кислорода также проявляют степень окисления -2 .

В кислородных соединениях сера, селен, теллур проявляют степени окисления +4 и +6, что соответствует двум типам оксидов: RO_2 и RO_3 . Они относятся к типичным кислотным оксидам, и им соответствуют кислоты H_2RO_3 и H_2RO_4 .

По значению электроотрицательности кислород уступает только фтору, поэтому со всеми остальными элементами проявляет исключительно окислительные свойства. Сера, селен, теллур — менее электроотрицательны, чем кислород. Это означает, что их соединения имеют менее ионный характер. Относительная прочность связей с другими элементами также сильно отличается, и в особенности резко понижается прочность водородных связей.

15.2. Кислород

Историческая справка

Впервые кислород получил шведский химик К. В. Шееле в 1772 г. Он считал кислород главной составной частью атмосферного воздуха и назвал его «горючим газом». Обычно открытие кислорода приписывают английскому химику Дж. Пристли, так как он опубликовал свои работы раньше, в 1774 г., а первое сообщение Шееле было напечатано в 1777 г.

Изучением свойств кислорода занимался А. Л. Лавуазье, который и дал элементу название кислород.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. В свободном состоянии кислород входит в состав воздуха, где его содержание составляет 20,95% (по объему). Содержание в земной коре составляет 47,2% (по массе).

Кислород — важная составная часть углеводов, жиров, белков, в человеческом организме содержится около 65% кислорода. Природный кислород состоит из трех стабильных изотопов: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$. Кислород существует в виде двух аллотропных модификаций — молекулярный кислород, или ди-кислород, O_2 и озон, или трикислород, O_3 . Наиболее устойчива молекула O_2 , обладающая парамагнитными свойствами.

Молекула кислорода O_2 обладает необычным строением. Представление о структуре $\text{O}=\text{O}$ с двойной связью неверно, поскольку с помощью современных спектроскопических и магнитных исследований установлено, что в O_2 имеется два неспаренных электрона. На восемь связывающих электронов приходится четыре разрыхляющих, поэтому порядок связей равен 2. Магнитные поля неспаренных электронов в молекуле O_2 не компенсированы противоположно направленными спинами. Следует напомнить, что ковалентная связь образуется неспаренными электронами, имеющими противоположный спин. Для кислорода связь осуществляется только одной парой электронов, и у каждого атома остается по одному неспаренному электрону. Следовательно, структурная формула кислорода должна иметь вид



В настоящее время принято считать, что молекула кислорода представляет собой бирадикал, в котором атомы связаны одной ковалентной и двумя трехэлектронными связями:



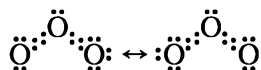
Тремя точками обозначены связи, обусловленные двумя $\pi_{\text{св}}$ - и одним $\pi_{\text{разр}}$ -электроном, что отвечает порядку связи 0,5. Образование этих связей сопровождается выделением достаточного количества теплоты (около 493,7 кДж/моль), чем и объясняется прочность связи в молекулярном кислороде. Такое своеобразное строение молекулы кислорода и объясняет его парамагнитные свойства во всех трех агрегатных состояниях.

При возбуждении молекул парамагнитные свойства теряются и O_2 становится диамагнитным.

Подобно молекуле NO, которая имеет неспаренный электрон на разрыхляющей π -орбитали, молекулы O_2 очень слабо ассоциируют, поэтому спаривания с образованием симметричных частиц O_4 не происходит даже в твердом состоянии.

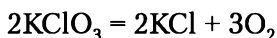
Молекула O_3 имеет симметричную угловую структуру: угол $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ равен 117° , длина связи $\text{O}-\text{O}$ равна 0,128 нм, а в O_2 — 0,121 нм.

В молекуле O_3 связи $\text{O}=\text{O}$ имеют двойной характер, что с точки зрения резонанса может быть изображено следующими структурами:



В лабораторных условиях кислород можно получить следующими способами:

а) разложением бертолетовой соли:



б) разложением перманганата калия:



в) нагреванием нитратов щелочных металлов (NaNO_3 , KNO_3); при этом выделяется в свободном состоянии лишь 1/3 содержащегося в них кислорода:



Основным источником промышленного получения кислорода является воздух, который сжижают и затем фракционируют. Вначале выделяется азот ($T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$), а в жидком состоянии остается почти чистый кислород, так как его температура кипения выше (-183°C). Этот процесс экономически выгоден, так как наряду с кислородом получают в больших масштабах и азот, который используется в синтезе аммиака.

Широко распространен способ получения кислорода, основанный на электролизе воды.

Свойства кислорода и его соединений. При нормальных условиях кислород — бесцветный газ без запаха и вкуса, тяжелее воздуха (1 л весит 1,43 г). В 1 л воды при нормальных условиях растворяется 0,04 г кислорода.

Имея на наружной электронной оболочке шесть электронов, атом кислорода может прийти к предельно заполненной 8-электронной оболочке (условие максимальной химической устойчивости) двумя путями: либо присоединив два электрона, либо отдав свои шесть. Второй путь неприемлем. Поэтому в реакциях с атомами других элементов (кроме фтора) кисло-

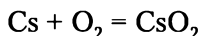
род проявляет исключительно окислительные свойства. Кислород может достраивать свою электронную оболочку до конфигурации неона следующими путями:

- а) принимать электроны с образованием O^{2-} ;
- б) образовывать две простые ковалентные связи $-O-$ или двойную связь $O=$;
- в) образовывать одну простую связь и принимать электрон, как в OH^- ;
- г) образовывать три или четыре ковалентные связи, как в ионе оксония H_3O^+ .

Кислород образует соединения со всеми химическими элементами, кроме гелия, неона и аргона. С большинством элементов он взаимодействует непосредственно, кроме галогенов, золота и платины.

Скорость взаимодействия кислорода как с простыми, так и со сложными веществами зависит от природы веществ и от температуры. Для развития активной реакции кислорода необходимо нагревание, чтобы преодолеть потенциальный барьер, препятствующий химическому процессу. Энергия активации в разных реакциях различна.

Такой активный металл, как цезий, самовозгорается в кислороде воздуха уже при комнатной температуре:



С фосфором кислород активно реагирует при нагревании до $60^\circ C$, с серой — до $250^\circ C$, с водородом — более $300^\circ C$, с углеродом (в виде угля и графита) — при $700-800^\circ C$.

Реакция горения водорода в кислороде протекает очень бурно (см. параграф 1.3).

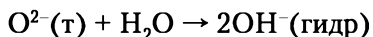
Диапазон изменений свойств **оксидов** определяется прежде всего природой связи (от чисто ионной до чисто ковалентной), что находится в полном соответствии с отрицательной степенью окисления элемента и его положением в периодической системе.

Для образования оксид-иона O^{2-} из молекулярного кислорода затрачивается около 1000 кДж/моль :

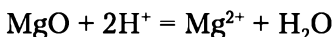


При образовании ионных оксидов металлов необходимо затратить энергию на испарение и ионизацию металла. Существование большого числа оксидов этого типа — следствие высоких энергий кристаллических решеток, содержащих двухзарядные ионы O^{2-} . Если энергия решетки недостаточна для обеспечения энергии полной ионизации, то образуются оксиды, обладающие более выраженным ковалентным характером: BeO , SiO_2 , B_2O_3 и т.д.

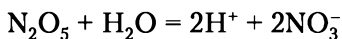
Чисто ковалентные молекулярные оксиды — соединения типа CO_2 , NO_2 и т.д., для которых характерны кратные связи, хотя ковалентные оксиды могут образовываться и за счет только простых связей (P_4O_{10}). Ионы O^{2-} в виде дискретных частиц существуют во многих оксидах, однако в водных растворах вследствие реакции гидролиза они могут распадаться:



Нерастворимые в воде ионные оксиды в этот процесс не вовлекаются, но зато растворяются в разбавленных кислотах:



Ковалентные оксиды неметаллов в своем большинстве растворяются в воде с образованием кислот, поэтому они относятся к кислотным оксидам:



В оксидах типа R_2O ковалентный кислород двухкоординирован и связи образуются за счет sp^3 -гибридных орбиталей, причем две из них участвуют в ковалентном связывании, а две другие заняты неподеленными электронными парами. Углы $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ в молекулах сильно меняются в зависимости от природы R и отличаются от тетраэдрических.

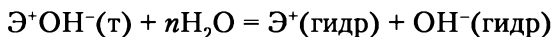
Если связанный с кислородом атом имеет d -орбитали, которые в той или иной степени могут участвовать в $d\pi$ - $p\pi$ -связывании, то углы могут иметь большие значения.

В соответствии с природой элемента в положительной степени окисления характер оксидов в периодах и группах изменяется закономерно. В периодах с увеличением заряда ядра уменьшается отрицательный эффективный заряд на атоме кислорода и осуществляется переход от основных оксидов к кислотным через амфотерные, что наглядно прослеживается на примере третьего периода:

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
сильно	слабо	амфотерный	слабо	средне	сильно	сильно
основные свойства			кислотные свойства			

В ряду $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ способность взаимодействовать с H_2O ослабляется, а в ряду $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{Cl}_2\text{O}_7$ — наоборот, усиливается.

В гидроксидах наиболее электроположительных элементов содержатся дискретные ионы OH^- . При растворении в воде эти ионы распадаются с образованием гидратированных ионов металла и гидроксид-ионов:

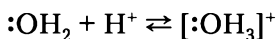
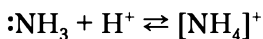


Такие вещества представляют собой сильные основания. Если же связь $\text{Э}-\text{O}$ является чисто ковалентной, то диссоциация в той или иной степени протекает по схеме



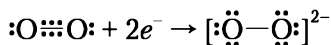
Их следует рассматривать как кислоты.

Образование оксониевых ионов происходит так же, как и NH_4^+ :



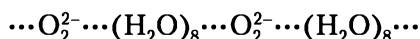
Кислород менее основен, чем азот, поэтому оксониевый ион менее устойчив. Хотя в H_3O^+ остается неподеленная пара электронов, электростатическое отталкивание между этими ионом и протоном препятствует их соединению.

Пероксиды и супероксиды (надпероксиды) формально можно рассматривать как производные O_2^{2-} и O_2^- соответственно. Пероксид водорода H_2O_2 подробно рассматривался в гл. 11. Здесь речь будет идти о пероксидах и надпероксидах, образованных другими элементами. Молекула O_2 , присоединяя два электрона, превращается в пероксид-ион O_2^{2-} , в котором атомы связаны одной двухэлектронной связью, поэтому он диамагнитен:



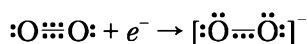
Щелочные металлы, а также Ca, Sr и Ba образуют ионные пероксиды, многие из которых — легко кристаллизующиеся гидраты: $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $Me^{2+}O_2 \cdot 8H_2O$.

Эти пероксиды содержат дискретные ионы O_2^{2-} , которые связаны водородными связями с молекулами воды и образуют цепи типа

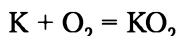


Пероксиды проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства, что зависит от свойств партнера в данных типах реакций. Так, в кислой среде в присутствии восстановителей пероксиды ведут себя как типичные окислители, а в присутствии сильных окислителей проявляют восстановительные свойства.

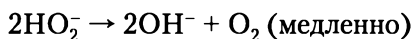
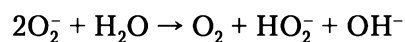
Если молекула O_2 присоединяет один электрон, то образуется надпероксид-ион O_2^- :



Надпероксиды известны для наиболее активных щелочных металлов и получают непосредственным взаимодействием кислорода с калием, рубидием или цезием:

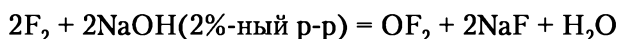


Ион O_2^- имеет один неспаренный электрон и является мощным окислителем:

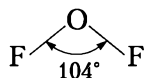


Вследствие электроположительной поляризации возможно образование иона O_2^+ . Этот ион называется оксигенильным катионом.

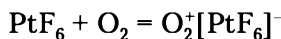
Простейшим соединением, содержащим этот катион, является OF_2 , который образуется по уравнению реакции



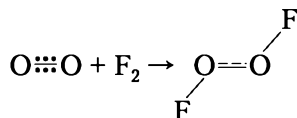
Молекула OF_2 имеет угловую форму:



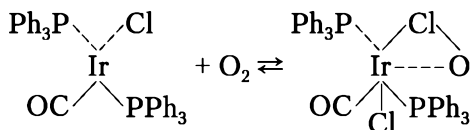
Оксигенильный катион образуется также при взаимодействии PtF_6 с кислородом:



В диоксидифториде O_2F_2 радикал-ион O_2^{2+} ковалентно связан с атомами фтора. Образование этого соединения протекает по уравнению реакции



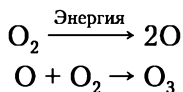
Комплексы кислорода образуются при взаимодействии молекулярного кислорода с комплексами переходных металлов. Однако в некоторых случаях молекула O_2 способна сама быть лигандом. Такое взаимодействие комплексов с кислородом, при которых идет присоединение O_2 , называется **оксигенированием**. Эти реакции в своем большинстве обратимые, но уже получены устойчивые комплексы молекулярного кислорода с железом, рутением, родием, иридием, никелем, палладием и платиной. Установлено, что в образовании связи металл — кислород принимают участие как σ -, так и π -орбитали атомов кислорода. Между длиной связи $\text{O}—\text{O}$ и устойчивостью комплекса существует определенная взаимосвязь: соединения с наиболее длинными связями $\text{O}—\text{O}$ образуются необратимо. Строение таких комплексов можно описать набором из трех простых связей: двух $\text{Me}—\text{O}$ и одной $\text{O}—\text{O}$. Примером образования комплексов с O_2 может служить реакция



где Ph — фенильный радикал C_6H_5 .

Озон, или трикислород, — аллотропическое видоизменение кислорода. Его молекула состоит из трех атомов. При обычных условиях O_3 — газ с характерным запахом. В газообразном состоянии имеет голубой цвет, а в жидком — темно-синий.

Образование озона из кислорода протекает с поглощением энергии. При этом молекула кислорода распадается на свободные атомы, которые далее реагируют с другими молекулами кислорода:

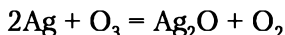


Из этого следует, что молекула озона формируется, когда есть возможность образования свободных атомов кислорода. Так, при пропускании электрического разряда через кислород получается небольшое количество озона. Аналогичный эффект наблюдается при нагревании кислорода (до 2000°C), при действии ультрафиолетового света, при электролизе растворов кислот с применением инертных электродов и т.д.

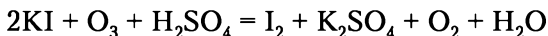
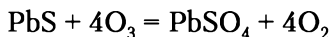
В химическом отношении озон является весьма реакционноспособным, что объясняется легкостью его разложения:



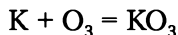
Поэтому озон обладает сильнейшими окислительными свойствами. Большинство малоактивных металлов уже на холоде легко окисляется озоном:



В окислительное взаимодействие с озоном вступают сульфиды, иодиды:



Обладая значительным сродством к электрону, O_3 может переходить в озонид-ион O_3^- , который образуется при взаимодействии, например, щелочных металлов с O_3 :



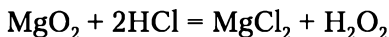
Озони́ды металлов характеризуются наличием в ионе O_3^- непарного электрона, обуславливающего парамагнетизм и характерную окраску озонидов.

Биологическая роль кислорода. По содержанию в организме человека кислород относится к макроэлементам. Он незаменим и принадлежит к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, т.е. является органоге́ном.

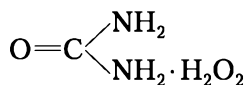
Рассмотрим некоторые препараты, содержащие кислород.

Кислород очень широко используется при лечении заболеваний, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксией), при заболеваниях дыхательных путей (пневмония, отек легких), сердечно-сосудистой системы (декомпенсация сердца, коронарная недостаточность), при отравлениях HCN , удушающими газами, а также при других заболеваниях с нарушением функции дыхания и окислительных процессов. Обычно используют смесь (O_2 — 95% и CO_2 — 5%), называемую **карбогеном**.

Пероксид магния (магния пероксид) MgO_2 в смеси с MgO применяется как комбинированный препарат, оказывающий антисептическое действие и связывающий HCl желудочного сока при повышенной кислотности:

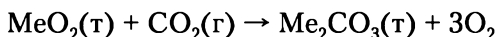


Гидроперит — препарат, содержащий комплексное соединение H_2O_2 с мочевиной:



Его применяют наружно как антисептик вместо H_2O_2 .

Надпероксиды также находят широкое применение благодаря их способности поглощать CO_2 и регенерировать O_2 в замкнутых системах, например космических аппаратах, подводных лодках и т.д.:



15.3. Сера

Историческая справка

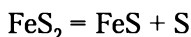
Сера — один из немногих химических элементов, которыми уже несколько тысячелетий пользуется человек. Она широко распространена в природе и встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в виде соединений. Серу получают добычей из ее природных залежей или выплавкой из горных пород.

Основная масса серы связана с металлами в составе различных минералов, которые могут быть разбиты на две группы — сульфиды (колчеданы, блески, обманки) и сульфаты.

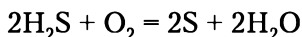
К минералам первой группы относятся свинцовый блеск PbS , медный блеск CuS , серебряный блеск Ag_2S , цинковая обманка ZnS , кадмиевая обманка CdS , пирит, или железный или серный колчедан, FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$.

К минералам второй группы можно отнести гипс — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

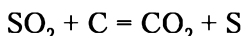
Самородная сера содержит посторонние вещества, от которых избавляются путем нагревания. При этом учитывается способность серы легко плавиться. Такая сера (комовая сера) содержит много примесей. Дальнейшую очистку производят перегонкой серы в специальных установках. При выплавке серы из горных пород, например из серного колчедана, его нагревают до высоких температур. Серный колчедан разлагается с образованием сульфида железа(II) и серы:



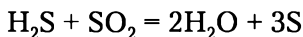
Серу можно получить из сероводорода по реакции



В настоящее время распространено получение серы из диоксида серы SO_2 — побочного продукта при выплавке металлов из сернистых руд:



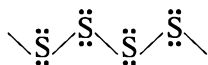
Отходящие газы металлургических и коксовых печей содержат смесь диоксида серы и сероводорода. Эту смесь пропускают при высокой температуре над катализатором:



При этом в результате реакции окисления-восстановления образуются сера и вода.

Свойства серы и ее соединений. Сера — твердое вещество лимонно-желтого цвета. Не растворяется в воде, трудно растворяется в спирте, эфире и бензоле, легко растворяется в сероуглероде CS_2 .

В отличие от кислорода сера способна образовывать устойчивые гомоцепи, для которых характерна зигзагообразная форма:



Сера образует несколько аллотропных видоизменений.

Ромбическая α -сера (наиболее устойчивая модификация) — кристаллы, имеющие вид октаэдров. В эту модификацию при комнатной температуре превращаются все прочие модификации.

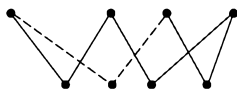
Моноклинная β -сера — модификация серы, которая получается при медленном охлаждении серы. Когда расплавленная сера частично затвердевает, сливают еще не успевшую остыть жидкость. При этом образуются длинные темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы. Моле-

кулы α - и β -серы имеют кристаллы, отличающиеся взаимной ориентацией кольцевых молекул S_8 .

Пластическая сера — эластичная, во многом похожая на резину масса. Она является ее аморфной модификацией и состоит из нерегулярно расположенных зигзагообразных цепочек S_n , где n достигает нескольких тысяч.

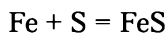
Экспериментальное определение молекулярной массы показывает, что молекулы серы всегда состоят из восьми атомов. Различие в свойствах аллотропических видоизменений обусловлено не числом атомов в молекуле (как у O_2 и O_3), а неодинаковой структурой и формой кристаллов. Такое явление называется **полиморфизмом**.

Атомы в молекуле серы построены в замкнутый цикл с углом связи 108° :

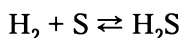


На холоде сера сравнительно инертна, но с повышением температуры ее реакционная способность повышается.

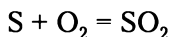
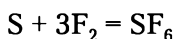
Взаимодействуя с металлами, сера проявляет окислительные свойства. При этих реакциях образуются сульфиды — соединения, в которых сера имеет степень окисления -2 :



С водородом при нормальных условиях сера не взаимодействует. Лишь при нагревании до $150\text{--}200^\circ\text{C}$ протекает обратимая реакция

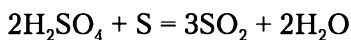


В реакциях с металлами и с водородом сера ведет себя как типичный окислитель. Наоборот, в реакциях с сильными окислителями сера ведет себя как восстановитель:



Горение серы в кислороде протекает при 280°C , а на воздухе — при 360°C . При этом, как правило, образуется смесь SO_2 и SO_3 . Таким образом, в соединениях с металлами и водородом сера проявляет степень окисления -2 , а в соединениях с кислородом — $+4$ и $+6$.

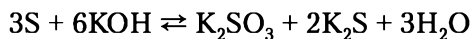
Концентрированная серная кислота на холоде не действует на серу, с расплавленной серой реагирует с образованием SO_2 и H_2O :



Разбавленная азотная кислота не действует на серу, концентрированная — окисляет серу до SO_4^{2-} :



Сера способна и к реакциям диспропорционирования. Так, при кипячении порошка серы со щелочами образуются сульфиты и сульфиды:



Около 50% мирового производства серы расходуется для получения серной кислоты, а 10–15% употребляется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Остальное количество серы потребляется в резиновой промышленности, в производстве искусственных волокон, взрывчатых веществ, в промышленном органическом синтезе.

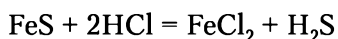
Из препаратов серы в медицине применяются наружно сера очищенная и сера осажденная. Сера очищенная входит в состав мазей и присыпок, используемых при лечении кожных заболеваний.

15.4. Сероводород

Сероводород является аналогом воды. Его электронная формула $\text{:}\ddot{\text{S}}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ показывает, что в образовании связей $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ участвуют два p -электрона внешнего уровня атома серы. Молекула H_2S имеет угловую форму, поэтому она полярна.

Сероводород часто сопутствует нефти и природному газу, а также содержится в газах вулканических извержений и в водах минеральных источников (Пятигорск, Мацеста, Трускавец).

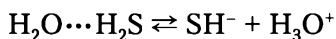
В больших количествах он скапливается при гниении серосодержащих органических веществ. Получают обычно сероводород действием разбавленных минеральных кислот на сульфид железа(II):



В обычных условиях сероводород — бесцветный газ с сильным характерным запахом тухлых яиц. Хорошо растворим в воде. В 1 объеме воды растворяется 4,37 объема сероводорода. В органических растворителях растворимость H_2S значительно выше, например в 1 объеме этанола растворяется 17,89 объемов H_2S .

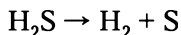
Температура кипения сероводорода равна $-60,8^\circ\text{C}$, при $-85,7^\circ\text{C}$ он переходит в твердое состояние.

Растворы сероводорода имеют кислую реакцию из-за диссоциации, которая протекает преимущественно по первой ступени:



Водный раствор H_2S называется сероводородной водой. Способность образовывать водородные связи у H_2S выражена слабее, чем у H_2O . Сероводород является очень слабой кислотой, даже слабее угольной, которая обычно вытесняет H_2S из сульфидов.

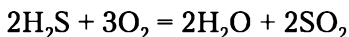
При нагревании H_2S разлагается с образованием серы и водорода:



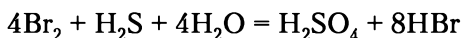
Степень окисления серы в H_2S равна -2 , поэтому в реакциях сероводород обычно проявляет восстановительные свойства. Как энергичный восстановитель, сероводород обычно окисляется, отдавая соответственно 2, 6 и 8 электронов. При этом сульфид-ион S^{2-} окисляется до S , S(IV) или S(VI) .

Так, сероводород при взаимодействии с кислородом может окислиться либо до свободной серы, либо до SO_2 : в смеси H_2S с недостатком кислорода образуются S и H_2O , что обычно используют для получения серы из раз-

личных газов, содержащих сероводород. В избытке кислорода сероводород сгорает с образованием воды и диоксида серы:



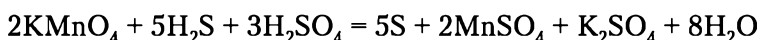
При взаимодействии сероводорода с галогенами образуются соответствующие галогенводородные кислоты:



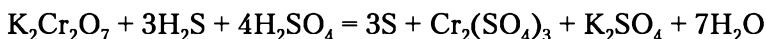
Кислород воздуха окисляет сероводород в водных растворах на холоде, поэтому при длительном хранении растворы H_2S мутнеют вследствие осаждения серы.

Различные окислители энергично реагируют с сероводородом. При действии азотной кислоты образуется свободная сера.

Раствор KMnO_4 обесцвечивается при пропускании через него сероводорода:



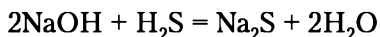
В реакции сероводорода с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Cr^{+6} восстанавливается до Cr^{3+} :



Сероводород очень ядовит, при вдыхании связывается с гемоглобином, вызывая паралич, что нередко приводит к смертельному исходу. В малых концентрациях он менее опасен.

Сероводород образует два типа солей: средние — сульфиды (Na_2S) и кислые — гидросульфиды (NaHS).

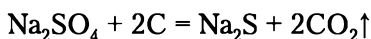
Эти соли могут быть получены взаимодействием гидроксидов с сероводородом:



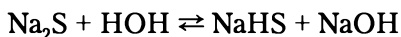
а также непосредственным взаимодействием серы с металлами или обменной реакцией солей с H_2S .

Сульфиды щелочных металлов — бесцветные вещества, легко растворимые в воде. Сульфиды тяжелых металлов нерастворимы в воде.

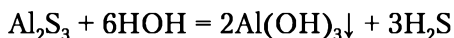
Сульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов в промышленности получают сплавлением сульфатов с углем:



Поскольку сульфиды являются солями слабой кислоты, то их водные растворы сильно гидролизованы. Так, сульфиды щелочных металлов при растворении в воде имеют щелочную реакцию:



Сульфид алюминия под влиянием воды гидролизуеться необратимо:



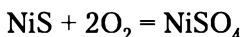
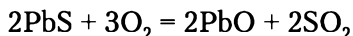
Сульфид кальция в воде также подвергается гидролитическому разложению:



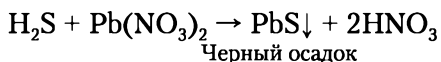
Сульфиды тяжелых металлов вследствие очень малой растворимости не гидролизуются. Все сульфиды, как и сам сероводород, являются энергичными восстановителями:



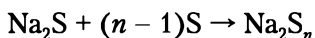
При нагревании сульфиды взаимодействуют с кислородом, при этом происходит окисление S^{2-} до SO_2 или SO_4^{2-} . В некоторых случаях происходит восстановление металла:



Качественная реакция на сероводород (H_2S) и сульфид-ион (S^{2-})

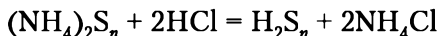


Концентрированные водные растворы сульфидов щелочных металлов растворяют серу, переходя в персульфиды:



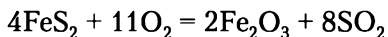
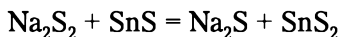
Персульфиды следует рассматривать как соли полисероводородных кислот общей формулы H_2S_n , где $n = 2 \div 23$.

Многочисленные соединения H_2S_n (сульфаны) — желтые маслянистые жидкости, окраска которых изменяется в зависимости от n от желтого через оранжевый к красному. Персульфиды водорода можно получить действием кислот на $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ или Na_2S_n :

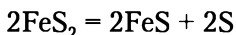


Наибольшее значение имеют персульфиды щелочных и щелочно-земельных металлов, а также $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ и FeS_2 (пирит).

Персульфиды обладают свойствами как восстановителей, так и окислителей, что отличает их от сульфидов, для которых характерны только свойства восстановителей:



Персульфиды способны и к реакциям диспропорционирования:

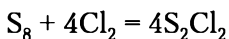


15.5. Галогениды серы

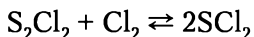
Степень окисления +2 для серы малохарактерна, однако по сравнению с кислородом это состояние более устойчиво.

Из соединений S^{+2} наиболее известны галогениды SCl_2 , характеризующиеся малой устойчивостью.

При хлорировании расплавленной серы образуется S_2Cl_2 :



Если использовать избыток хлора и следы FeCl_2 в качестве катализатора, то получается равновесная смесь, содержащая до 85% SCl_2 :



Галогениды, образованные S_n^{+2} , более разнообразны, поскольку значение n может быть равно 100. Примером может служить дихлорсульфан состава $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$. Для этих соединений характерна зигзагообразная цепочка из атомов серы (рис. 15.1).

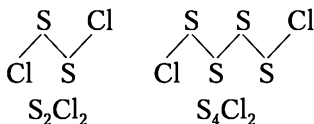
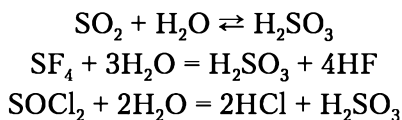


Рис. 15.1. Структура галагенидов серы(II)

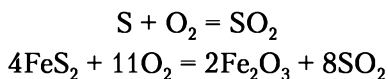
Все галогениды, отвечающие формуле S_nHal_2 , представляют собой маслянистые жидкости красного цвета с характерным неприятным запахом. Они являются хорошими растворителями для серы, образуя с ней дихлорсульфаны (вплоть до $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$), которые применяются для вулканизации резин. Используются эти соединения также в качестве мягких хлорирующих агентов.

15.6. Соединения серы(IV). Сернистая кислота

В тетрагалогенидах SHal_4 , оксогалогенидах SOHal_2 и диоксиде SO_2 , сернистой кислоте H_2SO_3 сера проявляет степень окисления +4. Во всех этих соединениях, а также в соответствующих им анионных комплексах у атома серы имеется неподеленная пара электронов. Исходя из числа σ -связывающих и несвязывающих электронных пар форма молекул этих соединений изменяется от искаженного тетраэдра (SHal_4) к угловой форме (SO_2) через форму тригональной пирамиды (SOHal_2 и SO_3^{2-}). Соединения S(IV) обладают кислотными свойствами, что проявляется в реакциях взаимодействия с водой:



Оксид серы(IV) SO_2 , или сернистый газ, образуется при сжигании серы в воздухе или кислороде, а также прокаливанием сульфидов, например пирита:



Окисление пирита лежит в основе промышленного способа получения SO_2 . Молекула SO_2 построена аналогично молекуле O_3 и имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине. Длина связи S—O составляет 0,143 нм, а валентный угол равен $119,5^\circ$:



Атом серы находится в состоянии sp^2 -гибридизации. p -Орбиталь ориентирована перпендикулярно к плоскости молекулы и не участвует в гибридизации (рис. 15.2). За счет этой и других аналогично ориентированных p -орбиталей атомов кислорода образуется трехцентровая π -связь.

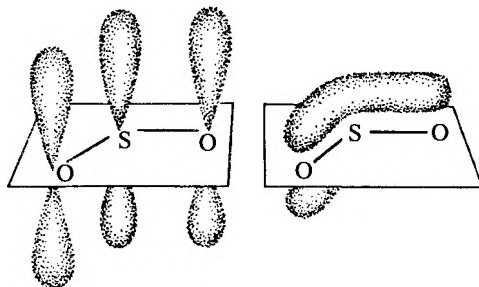
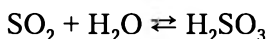
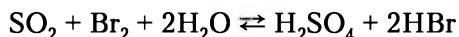


Рис. 15.2. π -Связывание в молекуле SO_2

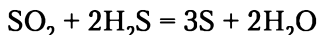
При обычных условиях оксид серы(IV) — бесцветный газ с характерным резким запахом. Хорошо растворим в воде. Водные растворы имеют кислую реакцию, так как SO_2 , взаимодействуя с водой, образует сернистую кислоту H_2SO_3 . Реакция обратимая:



Характерная особенность SO_2 — его окислительно-восстановительная двойственность. Объясняется это тем, что в SO_2 сера имеет степень окисления +4, и поэтому она может, отдавая два электрона, окисляться до S(VI), а принимая четыре электрона, восстанавливаться до S. Проявление тех и других свойств зависит от характера реагирующего компонента. Так, с сильными окислителями SO_2 ведет себя как типичный восстановитель. Например, галогены восстанавливаются до соответствующих галогеноводородов, а S(IV) переходит, как правило, в S(VI):



В присутствии сильных восстановителей SO_2 ведет себя как окислитель:



Для него характерна и реакция диспропорционирования:



SO_2 является кислотным оксидом, легко растворимым в воде (1 объем H_2O растворяет 40 объемов SO_2). Водный раствор SO_2 имеет кислую реакцию и называется сернистой кислотой. Обычно основная масса растворенного в воде SO_2 находится в растворе в гидратированной форме $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, и только незначительная часть SO_2 взаимодействует с водой по схеме



Сернистая кислота, как двухосновная, образует два типа солей: средние — сульфиты (Na_2SO_3) и кислые — гидросульфиты (NaHSO_3). H_2SO_3 существует в двух таутомерных формах (рис. 15.3).

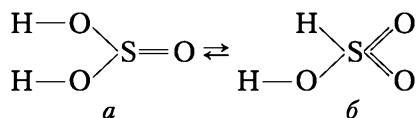
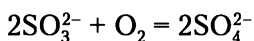


Рис. 15.3. Структура таутомерных форм H_2SO_3

Поскольку сера в сернистой кислоте имеет степень окисления +4, то она проявляет, как и SO_2 , свойства и окислителя, и восстановителя, о чем уже говорилось, поэтому сернистая кислота в реакциях окисления-восстановления полностью дублирует свойства SO_2 .

Соли H_2SO_3 (сульфиты) обладают свойствами как окислителей, так и восстановителей. Так, ион SO_3^{2-} легко переходит в ион SO_4^{2-} , проявляя сильные восстановительные свойства, поэтому в растворах сульфиты постепенно окисляются молекулярным кислородом, переходя в соли серной кислоты:

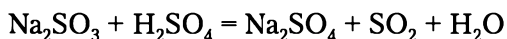


В присутствии же сильных восстановителей сульфиты ведут себя как окислители. При сильном нагревании сульфиты наиболее активных металлов разлагаются при 600°C с образованием солей H_2SO_4 и H_2S , т.е. происходит диспропорционирование:

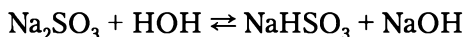


Из солей сернистой кислоты растворяются лишь соли s -элементов I группы, а также гидросульфиты типа $\text{Me}^{2+}(\text{HSO}_3)_2$.

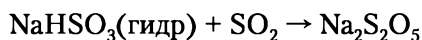
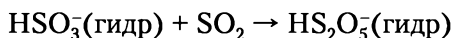
Поскольку H_2SO_3 является слабой кислотой, то при действии кислот на сульфиты и гидросульфиты происходит выделение SO_2 , чем обычно пользуются при получении SO_2 в лабораторных условиях:



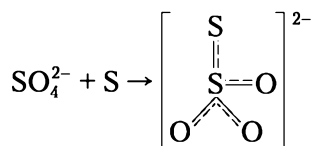
Растворимые в воде сульфиты легко подвергаются гидролизу, вследствие чего в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- :



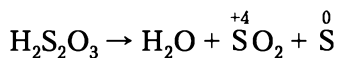
При пропускании SO_2 через водные растворы гидросульфитов образуются **пиросульфиты**:



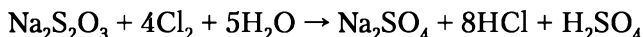
Если же раствор Na_2SO_3 кипятить с порошком серы, то образуется тиосульфат натрия. В тиосульфатах атомы серы находятся в двух разных степенях окисления — +6 и -2:



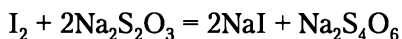
Образующемуся тиосульфат-иону соответствует кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, называемая тиосерной кислотой. Свободная кислота при обычных условиях неустойчива и легко разлагается:



Свойства тиосульфатов обусловлены наличием в них $\overset{+6}{\text{S}}$ и $\overset{-2}{\text{S}}$, причем присутствие $\overset{-2}{\text{S}}$ определяет восстановительные свойства иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

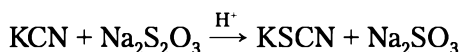


Более слабые окислители окисляют тиосульфат натрия до солей тетра-тионовой кислоты. Примером может служить взаимодействие с иодом:

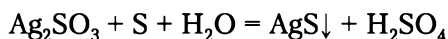
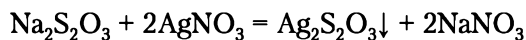


Эта реакция находит широкое применение в аналитической химии, так как является основой одного из важнейших методов объемного анализа, называемого **иодометрией**.

Тиосульфаты щелочных металлов производятся в промышленности в широких масштабах. Среди них наибольшее значение имеет тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который применяется в медицине в качестве противоядия при отравлении галогенами и цианидами. Действие этого препарата основано на его свойстве выделять серу, которая, например, с цианид-ионами CN^- образует менее токсичный роданид-ион SCN^- :

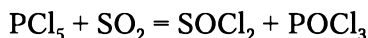


Препарат может использоваться также при отравлении соединениями As, Pb, Hg, поскольку при этом образуются неядовитые сульфиды. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ применяется при аллергических заболеваниях, артритах, невралгии. Характерной для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ реакцией является взаимодействие его с AgNO_3 : образуется осадок белого цвета $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который с течением времени под влиянием света и влаги чернеет с выделением Ag_2S :



Данные реакции применяют для качественного обнаружения тиосульфат-иона.

Тионилхлорид SOCl_2 получают взаимодействием SO_2 с PCl_5 :



Молекула SOCl_2 имеет пирамидальное строение (рис. 15.4). Связи с серой образуются за счет набора орбиталей, которые очень приблизительно можно рассматривать как sp^3 -гибридные. Одна из них занята неподеленной парой электронов, поэтому SOCl_2 может проявлять свойства слабого основания Льюиса.

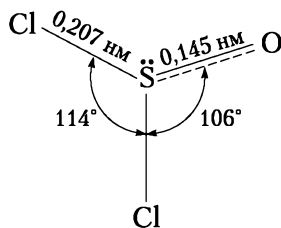
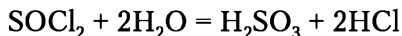
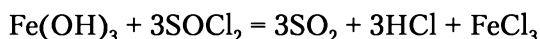


Рис. 15.4. Структура молекулы тионилхлорида

SOCl_2 — бесцветная дымящаяся жидкость с резким запахом, гидролизуется в присутствии следов влаги:



Легучие соединения, образующиеся в процессе реакции, легко удаляются. Поэтому SOCl_2 часто применяют для получения безводных хлоридов:



SOCl_2 находит широкое применение как хлорирующий агент в органических синтезах.

15.7. Соединения серы(VI). Серная кислота

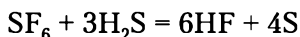
Степень окисления +6 у серы проявляется в SF_6 , SO_3 , SO_2Hal_2 и соответствующих им анионных комплексах, например SO_4^{2-} , $[\text{SO}_3\text{Hal}]^-$.

Гексафторид серы SF_6 по строению представляет собой октаэдр с атомом серы в центре. Молекула неполярна. Будучи очень малорастворимой в воде, молекула SF_6 не вступает с ней во взаимодействие. HCl и NaOH также не действуют на SF_6 .

Высокая химическая инертность обусловлена кинетическими факторами, причиной которых являются валентная и координационная насыщенность центрального атома серы, а также высокая энергия ионизации SF_6 .

Металлическим натрием молекула SF_6 разлагается лишь при повышенных температурах, а с водородом и кислородом она вовсе не взаимодействует.

При нагревании до 400°C с H_2S происходит реакция



Благодаря своей инертности, высокому электрическому сопротивлению, устойчивости к пробоем SF_6 применяют для изготовления высоковольтных изоляторов.

Оксид серы(VI) или триоксид серы, SO_3 в газовой фазе имеет строение плоского треугольника. Молекула SO_3 может полимеризоваться с образованием кольцеобразных или открытых зигзагообразных цепей (рис. 15.5).

SO_3 образует несколько модификаций. В газообразном состоянии пары состоят преимущественно из молекул SO_3 , а при 45°C преобладает циклический тример $(\text{SO}_3)_3$. Из такого тримера состоит стекловидная α -форма SO_3 . Остальные формы SO_3 в твердом состоянии представляют собой зигзагообразные цепи, изолированные друг от друга у β -формы и спаявшиеся в плоские сетки у γ -формы.

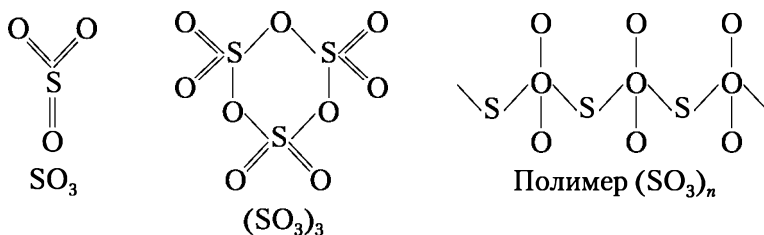
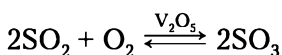


Рис. 15.5. Строение SO_3

SO_3 при $44,5^\circ\text{C}$ конденсируется в бесцветную жидкость, затвердевающую при $16,8^\circ\text{C}$. Очень хорошо растворим в воде и концентрированной серной кислоте. Раствор SO_3 в безводной серной кислоте называется **олеумом**. Олеумы содержат от 30 до 70% SO_3 .

SO_3 получают окислением сернистого газа кислородом воздуха в присутствии катализаторов. Реакция окисления SO_2 до SO_3 обратимая:

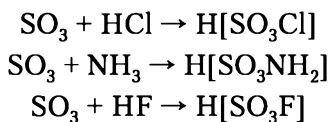


и протекает с выделением теплоты, т.е. экзотермична. Образование SO_3 лежит в пределах тех же температур, при которых происходит его разложение до SO_2 , т.е. обратная реакция достигает почти максимума. В то же время при низких температурах реакция окисления SO_2 до SO_3 почти не протекает.

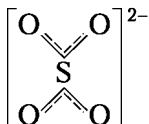
Растворение SO_3 в воде сопровождается выделением большого количества теплоты:



В этой реакции за счет разрыва одной двойной связи в SO_3 образуются две тетраэдрические связи. Аналогично протекают и реакции взаимодействия SO_3 с HCl , NH_3 , HF :

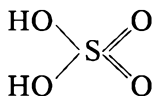


Сульфат-ион имеет тетраэдрическую конфигурацию:



Областью применения SO_3 является производство серной кислоты.

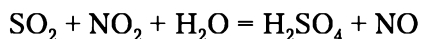
Серная кислота H_2SO_4 имеет строение



В промышленности ее получают контактным и нитрозным способами. В качестве исходного сырья используют пирит FeS_2 . Вначале из него получают SO_2 .

При контактном способе окисление SO_2 до SO_3 проводят с помощью катализаторов (реакция происходит при соприкосновении газов с твердым катализатором). Отсюда и название — контактный способ.

Нитрозный метод получения серной кислоты отличается от контактного тем, что окисление SO_2 до SO_3 проводят с помощью диоксида азота NO_2 в присутствии воды:



Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, кристаллизующаяся при $10,4^\circ\text{C}$. С водой смешивается в любых соотношениях. При растворении в воде выделяется большое количество теплоты. При этом образуются гидраты серной кислоты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Поскольку растворение серной кислоты в воде сопровождается выделением большого количества теплоты, необходимо эту операцию проводить с большой осторожностью. Во избежание разбрызгивания разогретого поверхностного слоя раствора *следует серную кислоту приливать в воду небольшими порциями!*

Концентрированная серная кислота энергично поглощает влагу и поэтому применяется для осушки газов.

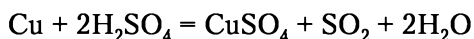
Изучая свойства серной кислоты, следует рассмотреть свойства концентрированной и разбавленной кислоты, поскольку проявление тех или иных свойств этой молекулы зависит от концентрации. В чистой серной кислоте наблюдается незначительная самоионизация:



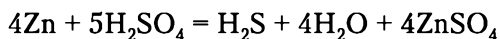
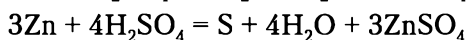
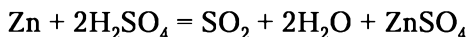
а также процессы гидратации-дегидратации.

Концентрированная серная кислота является энергичным окислителем. Она взаимодействует как с простыми, так и со сложными веществами. Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет большинство металлов, в том числе медь, серебро и ртуть. В зависимости от активности металла в качестве продуктов восстановления могут быть H_2S , SO_2 , S.

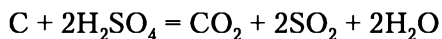
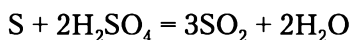
Так, при взаимодействии с медью и другими малоактивными металлами при нагревании образуется SO_2 :



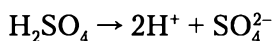
С таким активным металлом, как цинк, серная кислота реагирует с образованием различных продуктов:



На холоде концентрированная серная кислота (выше 93%) не взаимодействует с такими активными металлами, как алюминий, железо и хром, что объясняется пассивацией металлов. Концентрированная H_2SO_4 при кипячении окисляет такие неметаллы, как серу, углерод:



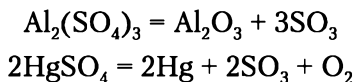
Разбавленная серная кислота в воде диссоциирована:



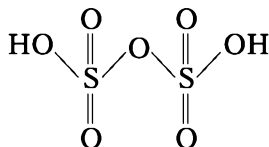
Сравнение окислительных свойств концентрированной и разбавленной серной кислоты позволяет сделать вывод, что в концентрированной серной кислоте роль окислителя выполняет сульфат-ион, а в разбавленных растворах — ион водорода.

Как двухосновная кислота серная кислота образует два типа солей: средние — сульфаты (Na_2SO_4) и кислые — гидросульфаты (NaHSO_4).

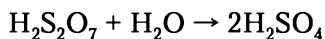
Большинство солей серной кислоты хорошо растворимы в воде. К практически нерастворимым сульфатам относятся BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 . Сульфат бария не растворяется и в разбавленных кислотах, поэтому образование его является качественной реакцией на ион SO_4^{2-} : BaSO_4 выпадает в виде белого кристаллического осадка. Большинство солей H_2SO_4 бесцветны, хорошо кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов. Сульфаты по-разному ведут себя при нагревании. Некоторые из них, например Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 , не разлагаются даже при 1000°C , а другие распадаются на соответствующий оксид SO_3 . Значительно легко распадаются сульфаты металлов Me^{3+} , а также благородных и полублагородных металлов:



Безводная серная кислота может растворять SO_3 в любых соотношениях, выражаемых формулой $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. Раствор SO_3 в H_2SO_4 сильно дымит на воздухе вследствие выделения паров SO_3 . Состав олеумов может быть различным. Так, если $n = 1$, то образуется **дисерная (пиросерная) кислота** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в виде бесцветных кристаллов. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ состоит из тетраэдрических структурных единиц SO_4 , где роль мостика выполняет атом кислорода:



Пиросерная кислота активно взаимодействует с водой:

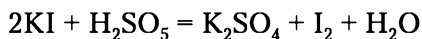


В этом случае под действием воды связи $\text{S}-\text{O}-\text{S}$ легко разрываются.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ является двухосновной сильной кислотой и находит широкое применение в промышленности.

Тетраэдрические структурные единицы в сульфатах могут соединяться друг с другом через пероксидный мостик. Фрагмент $-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$, называемый пероксосульфатом, может быть связан либо с водородным атомом, либо со второй структурной единицей. Соответственно образуются пероксомоносерная кислота H_2SO_5 и пероксодисерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 15.6).

H_2SO_5 известна и под названием кислоты Каро. Это вещество в обычных условиях является кристаллическим с $T_{\text{пл}} = 45^\circ\text{C}$. Относится к числу сильных кислот и обладает ярко выраженными окислительными свойствами:



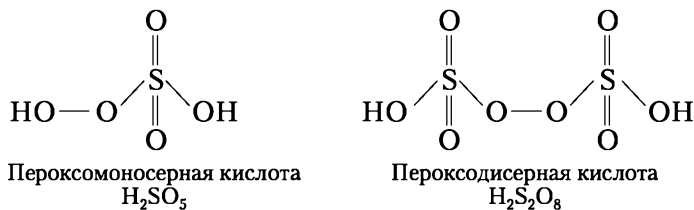
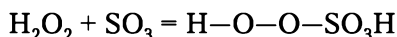
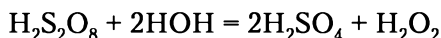


Рис. 15.6. Структурные формулы пероксосерных кислот

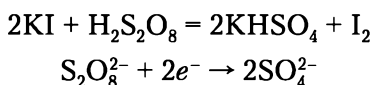
H_2SO_5 получается растворением SO_3 в безводной H_2O_2 :



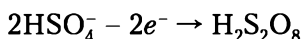
Пероксодисерная, или надсерная, кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — кристаллическое вещество, легко гидролизуется с образованием H_2SO_4 и H_2O_2 :



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ее соли — сильные окислители:



В промышленности пероксодисерную кислоту и ее соли получают электролизом H_2SO_4 или гидросульфатов:



Соли пероксосерных кислот — персульфаты — используются как окислители.

Политионовые кислоты состоят из остатков серной кислоты, связанных друг с другом или непосредственно, или с помощью цепочек из атомов серы. Примерами таких кислот являются дитионовая $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, тритионовая $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$, тетратионовая $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, пентатионовая $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ и другие кислоты, т.е. соединения, отвечающие общей формуле $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, где $x = 2, 3, 4, \dots$ (рис. 15.7).

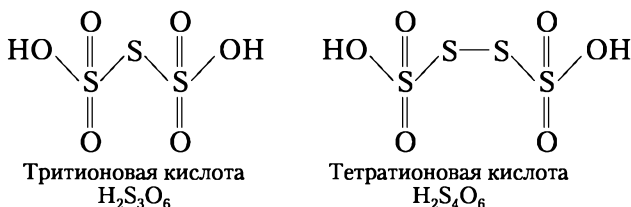
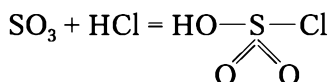


Рис. 15.7. Структурные формулы политионовых кислот

Политионовые кислоты неустойчивы и быстро разлагаются на S , SO_2 , а иногда и SO_4^{2-} .

Хлорсульфоновая кислота HSO_3Cl — неполный хлорангидрид серной кислоты; получается взаимодействием SO_3 и HCl :

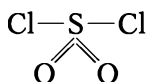


HSO_3Cl — нестойкое соединение и в присутствии следов влаги легко гидролизуется:

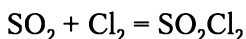


Находит широкое применение в качестве сульфлирующего агента.

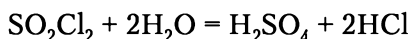
Хлористый сульфурил SO_2Cl_2 — полный хлорангидрид серной кислоты:



Он получается при взаимодействии SO_2 и Cl_2 :



Под действием воды он легко гидролизуется по реакции



SO_2Cl_2 используется в качестве хлорирующего агента.

Биологическая роль серы. По содержанию в организме человека сера относится к макроэлементам. Как и кислород, она жизненно необходима. Сера входит в состав многих биомолекул — белков, аминокислот (цистина, цистеина, метионина и др.), гормонов (инсулина), витаминов (витамин B_1). Много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани.

Трудно назвать отрасль химического производства, которая прямо или косвенно не связана с серной кислотой. В основной химической промышленности серная кислота используется для получения удобрений. Широко применяется серная кислота в металлургии, машиностроении, нефтеперерабатывающей промышленности, производстве органических веществ — полимеров, красок, лекарственных препаратов и т.д.

Сульфат натрия (натрия сульфат) Na_2SO_4 в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ известен под названием **глауберовой соли**. В природе встречается в виде минерала мирабилита. Находит широкое применение в производстве стекол, кристаллографии.

В медицине глауберова соль используется как слабительное средство. Может применяться и в качестве противоядия при отравлении солями бария и свинца.

Сульфат кальция (кальция сульфат) CaSO_4 встречается в виде кристаллогидратов: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — алебастр. Перевод гипса в алебастр осуществляется при нагревании (150 — 170°C). При более высоких температурах образуется безводная соль — мертвый гипс. Гипс используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Алебастр применяется как вяжущий материал в строительстве, а также в медицине для изготовления повязок и шин при переломах и в зубопротезировании для изготовления отливок.

Механизм вяжущего действия заключается в том, что алебастр, очень энергично захватывая воду, начинает беспорядочно кристаллизоваться. При этом кристаллы не успевают разрастись, а сплетаются друг с другом. Химизм этого процесса обратен потере воды гипсом.

Сульфат магния (магния сульфат) MgSO_4 обычно кристаллизуется с семью молекулами воды: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Широко применяется в медицине. Внутрь используют в качестве слабительного (горькая соль), в виде инъекций — как спазмолитик, противосудорожное и обезболивающее средство.

Сульфат бария (бария сульфат) BaSO_4 практически нерастворим в воде и других растворителях. Применяют как рентгеноконтрастное вещество.

Сульфат меди(II) (меди(II) сульфат) CuSO_4 очень энергично присоединяет воду с образованием кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, называемого медным купоросом. Обладает вяжущим и антисептическим действием, его применяют в глазной практике. Реже используется в качестве рвотного средства. В сельском хозяйстве широко используется для борьбы с вредителями растений.

Сульфат цинка (цинка сульфат) ZnSO_4 в виде кристаллогидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ используется для изготовления глазных капель как антисептик.

Алюмокалиевые квасцы (алюминий калий сульфат) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обладает вяжущим, противовоспалительным и кровоостанавливающим действием. Применяется наружно.

Сульфат железа(II) (железа(II) сульфат) FeSO_4 в виде кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ называется железным купоросом. В медицине используется для лечения анемий, связанных с недостатком железа. В сельском хозяйстве используется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

15.8. Селен и теллур

Историческая справка

Селен открыт в 1817 г. И. Берцелиусом. При исследовании серосодержащих руд им было установлено, что помимо теллура в них присутствует новый элемент, похожий по свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией новый элемент получил название *Selenium* (от греч. *Луна*), так как этот элемент постоянно сопутствует теллуру.

Теллур открыт в 1782 г. Ф. Мюллером при изучении золотоносной руды. Спустя 16 лет после открытия М. Г. Клапрот доказал, что этот элемент на самом деле новый и предложил для него название теллур.

В отличие от кислорода и серы у селена и его аналогов в образовании связей вовлекаются как непарные электроны, так и одна или две электронные пары. В связи с этим у селена и теллура наблюдаются четные степени окисления -2 , $+2$, $+4$ и $+6$. Селен характеризуется координационными числами 3 и 4, а теллур — 6, а в некоторых случаях 7 и 8.

У атомов элементов в наивысшей степени окисления $+6$ в ряду $\text{S} - \text{Se} - \text{Te} - \text{Po}$ четко проявляется вторичная периодичность в свойствах их соединений. Сведения о характеристиках элементов см. в параграфе 15.1 (табл. 15.1).

Соединения Se и Te обычно встречаются в сульфидных рудах или сопутствуют самородной сере, поэтому селен и теллур получают из отходов производства серной кислоты.

Полоний — радиоактивный элемент, содержащийся в урановых и торцевых минералах.

Свойства селена и теллура и их соединений. В свободном состоянии селен образует несколько аллотропных модификаций, обладающих различ-

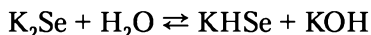
ной внутренней структурой. Наиболее устойчивым является серый селен. Его кристаллы образованы бесконечными зигзагообразными цепями Se_∞ . Серый селен — полупроводник. Аморфный селен представляет собой красно-коричневый порошок. Эта модификация с зигзагообразными молекулами Se_∞ разной длины, расположенными неупорядоченно.

Красный селен образован кольцевыми молекулами Se_8 , аналогичными S_8 .

Теллур известен в аморфной модификации, а также в виде кристаллов гексагональной структуры. И та и другая формы состоят из зигзагообразных молекул Te_∞ . Кристаллическая модификация теллура обладает полупроводниковыми свойствами.

По химическим свойствам элементы подгруппы селена относятся к окислителям-восстановителям. В реакциях с сильными восстановителями селен и теллур проявляют окислительные свойства. С металлами и водородом образуют селениды и теллуриды: H_2Se , Na_2Se , H_2Te , Na_2Te . В этих соединениях селен и теллур имеют степень окисления -2 , проявляя аналогично с S^{-2} .

Селениды и теллуриды по химическим свойствам, способам получения и структуре решеток аналогичны сульфидам:



H_2Se и H_2Te похожи на H_2S : в обычных условиях это газообразные вещества с неприятным запахом. По сравнению с сероводородом H_2Se и H_2Te — менее прочные соединения. При нагревании H_2Te очень легко распадается. Растворимость H_2Se и H_2Te в воде выше, чем H_2S . Водные растворы являются слабыми кислотами, но гораздо сильнее H_2S . В ряду $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te}$ восстановительная способность усиливается.

H_2Se и его производные очень ядовиты!

Селен и теллур с кислородом образуют оксиды EO_2 , в которых проявляют степень окисления $+4$. Такая же степень окисления проявляется и в тетрагалогенидах EHal_4 , оксогалогенидах EOHal_2 и в соответствующих им анионных комплексах $[\text{EO}_3]^{2-}$ и $[\text{E}\text{Hal}_6]^{2-}$.

Диоксиды SeO_2 и TeO_2 являются полимерными веществами (рис. 15.8).

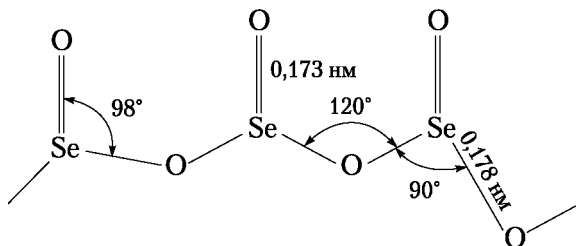


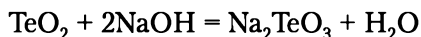
Рис. 15.8. Структурная формула SeO_2

Такое цепочечное строение SeO_2 соответствует sp^2 -гибридному состоянию атома селена.

SeO_2 легко растворяется в воде с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3 :

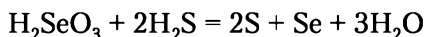
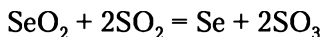


TeO₂ в воде не растворяется, но легко взаимодействует с растворами щелочей, образуя теллуриды:

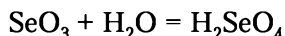


Селенистая кислота H₂SeO₃ известна в свободном состоянии в виде твердого вещества. При нагревании легко дегидратируется.

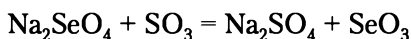
Теллуристая кислота H₂TeO₃ в свободном состоянии неизвестна; при получении из теллуридов действием кислот обычно выделяется в виде осадка переменного состава $m\text{TeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вследствие полимеризации. Селенистая и теллуристая кислоты относятся к слабым кислотам. H₂SeO₃ образует два ряда солей: нормальные — селениты и кислые — гидроселениты. Как SeO₂, так и H₂SeO₃ являются окислителями средней силы:



Селен и теллур подобно сере образуют оксиды типа ЭО₃, проявляя степень окисления +6. SeO₃ — бесцветное вещество, образующее две модификации: стекловидную и асбестовую. С водой SeO₃ реагирует очень энергично с образованием селеновой кислоты H₂SeO₄:



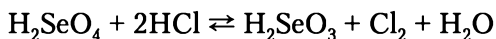
SeO₃ получают из селенатов действием SO₃:



Селеновая кислота H₂SeO₄ — белое кристаллическое вещество, очень гигроскопично. С водой образует кристаллогидраты с одной, двумя, четырьмя и шестью молекулами H₂O. Относится к числу сильных кислот, является более сильным окислителем, чем H₂SO₄; при нагревании легко разлагается:



При взаимодействии с HCl селеновая кислота окисляет ее до свободного хлора:



Горячая безводная H₂SeO₄ растворяет серебро и золото.

Биологическая роль селена. Селен имеет большое биологическое значение. По содержанию в организме селен относится к микроэлементам. Установлено, например, что этот элемент оказывает большое влияние на ферментативные реакции и защитные свойства организма. Недостаток селена в организме вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Хорошо известна и способность селена предохранять организм от отравления ртутью Hg и кадмием Cd. Важнейшая роль селена заключается еще и в том, что, находясь в сетчатке глаза, он определяет его спектральную чувствительность, преобразуя световую энергию в энергию электрического потенциала сетчатки глаза.

Известно, что введение в организм в избытке соединений теллура ведет, как и в случае селена, к замещению серы в тиоловых группах, что приводит к ингибированию ферментов.

В настоящее время в практику здравоохранения внедрен ряд органических препаратов, содержащих селен.

Что касается теллура, то его биологические свойства изучены очень слабо. Его действие во многом сходно с эффектами мышьяка. При острых и хронических отравлениях происходит поражение центральной нервной системы, крови, желудочно-кишечного тракта, почек и органов дыхания, нарушения обмена веществ.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $...ns^2np^4$.

На p -подуровне наружной оболочки атома кислорода имеются два неспаренных электрона и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом кислорода двухвалентен.

У остальных элементов наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда могут поочередно переходить по одному из спаренных s - и p -электронов, в результате чего валентная оболочка становится заселенной четырьмя или шестью неспаренными электронами. Поэтому элементы S, Se, Te и Po в возбужденном состоянии могут проявлять валентность 4 или 6. Кроме кислорода все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +6.

Кислород и сера относятся к макроэлементам и являются органогенами. Селен — микроэлемент, а биологическая роль теллура и полония до конца не выяснена.

Вопросы и задания

1. Дайте общую характеристику элементов 16-й группы: электронные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенности кислорода.
2. Назовите аллотропные модификации кислорода и серы.
3. Назовите особенности строения оксида серы(IV).
4. Какие кислородные соединения серы вы знаете?
5. Напишите уравнения реакций, иллюстрирующих свойства разбавленной и концентрированной серной и азотной кислот. Объясните эти свойства.
6. Объясните получение и свойства тиосульфатов, а также качественные реакции на тиосульфат-ион.
7. В чем особенности биологической роли кислорода, серы и селена? Какое применение соединения кислорода и серы находят в медицине и фармации?

Глава 16

ЭЛЕМЕНТЫ 17-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 17-й группы;
- особенности химических свойств оксидов и гидроксидов элементов 17-й группы;
- биологическую роль и применение элементов 17-й группы в медицине и фар-

мации;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства элементов 17-й группы;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 17-й группы.

16.1. Общая характеристика галогенов

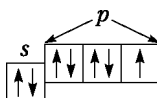
Историческая справка

В 1771 г. К. Шееле впервые получил фтороводород, состав которого установил А. Ампер в 1810 г. В свободном виде фтор получен А. Муассаном в 1886 г. Хлор впервые был обнаружен К. Шееле в 1774 г. Элементарную природу хлора доказал Г. Дэви в 1810 г. Бром в свободном виде выделен А. Ж. Баларом в 1826 г. из золы морских водорослей. Иод в элементарном состоянии получил Б. Куртуа в 1811 г. при изучении продуктов выщелачивания морских водорослей.

Астат — радиоактивный элемент — синтезирован в 1940 г. Д. Корсоном, К. Р. Маккензи и Э. Сегре. Астат получен только искусственным путем. Он радиоактивен, чем и объясняется недостаточная изученность его свойств (период полураспада равен 8,3 ч).

Элементы 17-й группы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At — называются галогенами. Первые четыре элемента в природе встречаются в виде различных соединений.

В своей наружной электронной оболочке галогены содержат по семь электронов, имеющих конфигурацию ns^2np^5 :



Предвнешняя оболочка фтора содержит два электрона, хлора — восемь, а брома, иода и астата — по 18 электронов.

Первые два элемента относятся к типическим элементам, а бром, иод и астат объединяются в подгруппу брома.

Ниже представлены электронные конфигурации атомов галогенов:

${}^9\text{F} - 1s^2 2s^2 p^5$; $[\text{He}] 2s^2 2p^5$;

${}^{17}\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$;

${}^{35}\text{Br} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$; $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$;

${}^{53}\text{I} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$; $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$;

${}^{85}\text{At} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^5$; $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$.

Наличие одного неспаренного электрона на внешней оболочке указывает на то, что в нормальном, невозбужденном, состоянии галогены имеют ковалентность 1. Внешняя оболочка фтора состоит только из 2s- и 2p-подуровней, у атомов же остальных галогенов внешние оболочки имеют вакантные ячейки d-подуровня. Следовательно, кроме фтора, у остальных элементов при переходе атомов в возбужденное состояние возможно увеличение числа неспаренных электронов до семи.

Важнейшие характеристики галогенов приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Физические константы галогенов

Символ	Атомная масса	Ковалентный радиус, нм	Радиус иона Hal^- , нм	Условный радиус иона Hal^+ , нм	Сродство к электрону, эВ	Ионизационный потенциал $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	Молекулярный объем, см_3
F	18,99	0,071	0,133	—	3,60	17,42	34,0
Cl	35,45	0,099	0,181	0,026	3,80	13,01	45,0
Br	79,90	0,114	0,196	0,039	3,54	11,844	54,0
I	126,9	0,133	0,220	0,050	3,29	10,45	68,0
At	[210]	—	0,230	0,062	—	9,2	—

Рассматривая положение галогенов в периодической системе, прежде всего следует обратить внимание на то, что в пределах каждого периода галогены являются наиболее электроотрицательными элементами, обладающими наибольшим сродством к электрону.

При переходе от фтора к иоду у каждого последующего атома увеличивается число электронных оболочек на единицу, причем предвнешние слои завершены. Следовательно, внутри самой группы галогенов переход от фтора к иоду сопровождается увеличением радиуса атома, наибольшее значение которого наблюдается у иода. Все эти особенности в строении атомов галогенов обуславливают их заметное сходство и некоторые общие тенденции в изменении химических свойств. С возрастанием заряда ядра в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{At}$ увеличиваются радиусы нейтральных атомов. Атом хлора по сравнению с фтором характеризуется большими размерами валентных орбиталей и гораздо меньшим значением ионизационного потенциала.

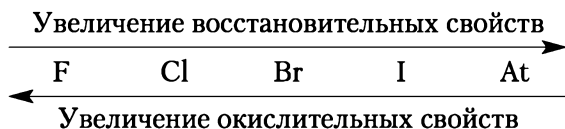
Все элементы данной группы относятся к неметаллическим, однако с увеличением заряда ядра от F к At неметаллические признаки ослабевают, о чем свидетельствует уменьшение ионизационных потенциалов и сродства к электрону. Иод и астат в отличие от остальных галогенов проявляют заметные признаки амфотерности.

Поскольку у галогенов до образования 8-электронной оболочки недостает по одному электрону и они характеризуются наибольшими среди всех

элементов значениями сродства к электрону, следует ожидать, что наиболее типичными для галогенов должны быть соединения, в которых они проявляют степень окисления -1 . Именно этим можно объяснить, что водородные соединения галогенов более устойчивы, чем кислородные. С другой стороны, галогены способны проявлять степень окисления от $+1$ до $+7$ (за исключением фтора) в зависимости от количества образующихся при возбуждении атома неспаренных электронов.

Более устойчивы соединения, в которых положительная степень окисления у галогенов нечетная: $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

Окислительно-восстановительные свойства галогенов и различия в их химическом поведении легко понять, сравнивая эти свойства в зависимости от изменения величины заряда ядра при переходе от фтора к иоду. Так, в ряду $F - Cl - Br - I$ наибольшим радиусом атома (и, следовательно, наименьшим сродством к электрону) обладает иод, поэтому он характеризуется менее выраженными окислительными свойствами, чем бром, хлор и фтор. Следовательно, окислительные свойства в группе галогенов уменьшаются от фтора к иоду, а восстановительные усиливаются:



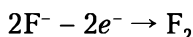
Молекулы простых веществ, образуемых галогенами, состоят из двух атомов, которые связаны ковалентной связью. Энергия связи между атомами галогенов в молекуле из простых веществ значительно ниже, чем у H_2 , O_2 или N_2 . Этим и объясняется тот факт, что молекулы галогенов более реакционноспособны, чем H_2 , O_2 или N_2 .

16.2. Получение галогенов и их свойства

Из галогенов наиболее распространен хлор. Самые распространенные соединения и минералы, содержащие хлор, — каменная соль $NaCl$, сильвинит $KCl \cdot NaCl$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и др. Вода морей и океанов содержит от $0,8$ до $3,5\%$ $NaCl$.

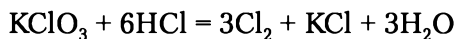
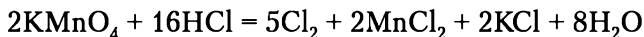
Следующим по распространенности является фтор, который встречается чаще в виде плавикового шпата CaF_2 , в минералах криолите Na_3AlF_6 и фторапатите $Ca_5F(PO_4)_3$. Бромиды всегда сопутствуют соединениям хлора, а также содержатся в морской воде. Иод встречается совместно с хлоридами и бромидами, однако в значительно меньших количествах. Наиболее богаты иодом морские водоросли и воды нефтяных скважин.

Важнейший способ получения фтора — электролиз фторидов, где фтор выделяется на аноде:



В настоящее время в качестве основного источника получения используется гидрофторид KHF_2 . Часто электролиз этого вещества проводят с небольшой добавкой фторида лития LiF в стальных электролизерах, где в качестве анода используются угольные электроды.

Хлор в лабораторных условиях обычно получают нагреванием смеси соляной кислоты с различными окислителями. В качестве окислителей могут быть использованы MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 :

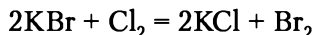


В промышленности хлор получают электролизом поваренной соли NaCl . Газообразный хлор выделяется на аноде, а водород и гидроксид натрия — на катоде. Реакцию электролиза можно представить следующим уравнением:

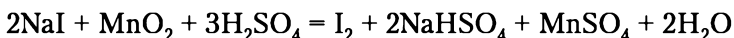


Важной стороной этого процесса является то, что кроме хлора в больших количествах образуются водород и гидроксид натрия.

Для получения брома чаще применяют реакцию замещения его в бромидах. С этой целью через насыщенный раствор бромида пропускают хлор:

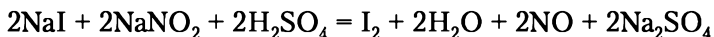


Основные промышленные источники получения иода — это морские водоросли и нефтяные буровые воды. Суть получения иода из водорослей сводится к тому, что вначале водоросли озоляют, после чего на иодиды, содержащиеся в золе, действуют оксидом марганца(IV) и серной кислотой:



Экономически этот метод не вполне выгоден, так как содержание иода в водорослях весьма низкое.

В нашей стране в 1926 г. был разработан метод получения иода из иодонесных буровых вод нефтяных скважин. Сущность этого метода сводится к переводу иода в молекулярный вид из его солей, что достигается взаимодействием их раствора с нитритом натрия в кислой среде:



В лабораторных условиях бром и иод получают одним и тем же способом: действием оксида марганца(IV) на бромиды или иодиды в кислой среде:



Хотя все галогены и обладают многими сходными свойствами, однако они проявляют постепенное изменение этих свойств, связанное с положением в соответствующих периодах. По мере увеличения заряда ядра от фтора к иоду физические свойства закономерно изменяются (табл. 16.2).

С увеличением заряда ядра от фтора к иоду также постепенно возрастают температуры плавления, кипения, электрическая проводимость.

Галогены по-разному растворяются в воде и в органических растворителях. Фтор растворим в жидком водороде. Жидкий фтор легко растворим в жидком кислороде и озоне. Хлор растворяется в воде (хлорная вода),

Физические свойства молекул Hal_2

Галоген	Агрегатное состояние	Цвет	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{дисс}} \text{ Hal}_2, \text{ кДж/моль}$	Межъядерное расстояние, нм
F	Газ	Светло-желтый	-187	-223	159	0,142
Cl	Газ	Зеленовато-желтый	-34,6	-101,6	243	0,200
Br	Жидкость	Красновато-бурый	58,7	-7,3	193	0,229
I	Твердый	Серовато-четный	184	113,5	151	0,267
At	Твердый	—	229	411	117	—

спирте, эфире, тетрахлориде углерода. Бром растворяется в воде (бромная вода) и в большинстве органических растворителей. Иод мало растворим в воде, легко растворим в эфире, хлороформе, спирте.

Галогены, подобно водороду, образуют двухатомные молекулы Hal_2 .

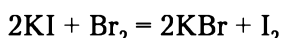
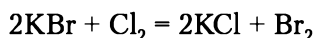
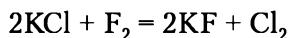
В молекулах Hal_2 на связывающих орбиталях имеется на два электрона больше, чем на разрыхляющих, поэтому порядок связи в этих молекулах равен 1.

Внутри группы галогенов с увеличением заряда ядра в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ увеличивается межъядерное расстояние, а энергия диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}} \text{ Hal}_2$ уменьшается от Cl_2 к At_2 , поскольку уменьшается степень перекрывания связующих орбиталей. В той же последовательности увеличивается поляризуемость молекул, и поэтому способность к межмолекулярному взаимодействию усиливается. Благодаря этому наблюдается изменение агрегатного состояния от газа через жидкое к твердому. По этой же причине в ряду $\text{F}_2 - \text{At}_2$ возрастают температуры кипения и плавления.

Фтор от хлора отличается значительно более низким значением $\Delta H_{\text{дисс}}$. Распад молекул Cl_2 на атомы начинается с 1000°C . Большую устойчивость Cl_2 по сравнению с F_2 можно объяснить тем, что у F_2 связывающие электроны отталкиваются друг от друга сильнее, чем у Cl_2 .

Такие аномальные свойства F_2 по сравнению с Cl_2 объясняются возникновением в молекуле хлора дативных связей между парами s - и p -электронов одного атома и свободными d -орбиталями другого атома, в результате чего прочность связи в молекуле в целом возрастает.

Все галогены — типичные представители неметаллов. Своеобразное строение внешних электронных оболочек говорит об их высокой электроотрицательности, поэтому они легко образуют галогенид-ионы. Чаще всего галогены проявляют окислительные свойства, которые с увеличением заряда ядра понижаются от фтора к иоду. Эта взаимосвязь может быть выражена следующими уравнениями реакций:



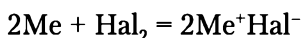
Из этих уравнений реакций ясно, что предыдущий в группе галоген окисляет отрицательный ион каждого последующего галогена.

Фтор может быть только окислителем. Такие свойства фтора вытекают из строения молекулы F_2 .

Галогены, являясь очень активными элементами, вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами. Наиболее энергично протекает реакция взаимодействия галогенов с металлами. При нагревании фтор реагирует со всеми металлами (в том числе с золотом и платиной). На холоде он реагирует со щелочными металлами, свинцом, железом, а с такими металлами, как медь и никель, реакция на холоде не протекает, ввиду того что на поверхности металла образуется защитный слой фторида, предохраняющий металл от дальнейшего окисления.

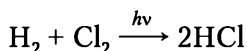
Хлор энергично взаимодействует с расплавленными щелочными металлами, а с медью, железом и оловом реакция протекает при нагревании. Аналогично ведут себя бром и иод.

Взаимодействие галогенов с металлами является экзотермическим процессом и сопровождается образованием галогенид-ионов:



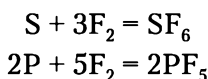
Галогениды металлов относятся к типичным солям. Галогены взаимодействуют и со многими неметаллами. Фтор реагирует с водородом в темноте со взрывом. Взаимодействие хлора с водородом протекает на ярком солнечном свете, а также при нагревании. Реакция брома с водородом происходит только при нагревании, а иод реагирует при сильном нагревании, но не до конца.

Большой интерес представляет реакция взаимодействия хлора с водородом на свету:

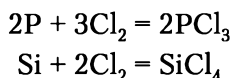


Этот процесс катализируется светом и относится к цепным химическим реакциям.

Фтор взаимодействует с такими неметаллами, как иод, бром, сера, фосфор и кремний, с образованием соответствующих фторидов. Реакции, как правило, экзотермичны:



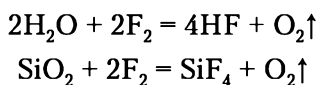
Непосредственно фтор не взаимодействует с гелием, неоном и аргоном. Хлор активно реагирует с неметаллами, за исключением кислорода, азота и благородных газов:



Эти реакции, как и для фтора, являются экзотермическими.

Химическая активность брома и иода по отношению к неметаллам выражена слабее, чем у фтора и хлора.

Окислительные свойства галогенов проявляются и в их взаимодействии со сложными веществами. Наиболее энергичным окислителем является фтор. В его атмосфере окисляются даже такие устойчивые вещества, как вода и SiO_2 :



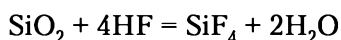
В качестве одного из продуктов реакции образуется кислород, поскольку у фтора окислительные свойства выражены гораздо сильнее.

16.3. Гидриды. Галогениды

Галогены образуют соединения с водородом (HNaI), в которых связующая электронная пара смещена в сторону галогенов. Поэтому в молекулах HNaI ковалентная связь полярна. Поскольку электроотрицательность в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ уменьшается от фтора к йоду, то в молекуле HF электронная пара будет смещена в сторону галогена в наибольшей степени, а у HI — в наименьшей. Поэтому уменьшается и степень перекрывания взаимодействующих орбиталей, что, в свою очередь, приводит к ослаблению связи между водородом и галогеном в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. С уменьшением прочности связи в молекулах HNaI снижается их устойчивость к нагреванию. Так, термическая диссоциация при 1000°C у HI составляет 33%, у $\text{HBr} - 0,5$, у $\text{HCl} - 0,014$, а у HF заметной диссоциации не наблюдается.

Все галогеноводороды — бесцветные газы с резким запахом, легко растворимы в воде. При 0°C в 1 объеме воды растворяется 500 объемов HCl , 600 объемов HBr и 450 объемов HI . Фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях. Высокая растворимость соединений галогенов с водородом в воде позволяет получать растворы с высокой концентрацией этих веществ. При растворении в воде галогеноводороды диссоциируют по типу кислот. HF относится к слабо диссоциированным соединениям, что объясняется особо прочной связью в молекуле. Остальные же галогеноводороды относятся к числу сильных кислот. Галогеноводородные кислоты и их соли носят следующие названия: фтороводородная (плавиковая) кислота HF (фториды); хлороводородная (соляная) кислота HCl (хлориды); бромоводородная кислота HBr (бромиды); иодисто-водородная кислота HI (йодиды). Сухие газообразные галогеноводороды не действуют на большинство металлов.

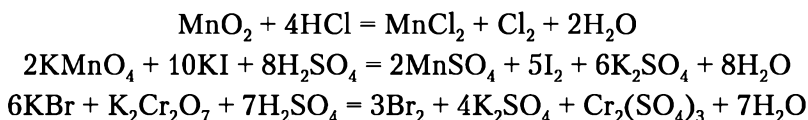
Плавиковая кислота разрушает стекло и силикаты:



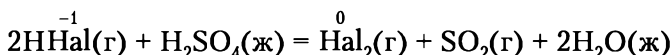
поэтому она не может храниться в стеклянной посуде. Кроме платины и золота плавиковая кислота действует на все металлы, окисляя их. В большинстве случаев реакция взаимодействия HF с металлами протекает лишь на поверхности металла. Образующийся фторид предотвращает дальнейшее протекание реакции.

HCl , подобно другим сильным кислотам, энергично взаимодействует со многими металлами, их оксидами и гидроксидами. На металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, HCl не действует. По химическим свойствам HBr и HI очень похожи на HCl : в газообразном состоянии они не действуют на большинство металлов, а в водных растворах проявляют свойства одноосновных кислот.

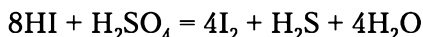
Существенное различие между галогеноводородными кислотами проявляется в их отношении к окислителям. Галогенид-ионы Hal^- , за исключением фторид-иона, — восстановители. Восстановительная способность галогеноводородных кислот и их солей повышается в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$:



Взаимодействие молекул HNaI с H_2SO_4 осуществляется в соответствии с изменением энергии Гиббса. Для уравнения реакции



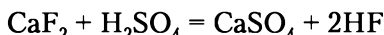
значения ΔG_{298}° (в кДж/моль) равны: 456 для HF, 105 для HCl; 25 для HBr и –68 для HI. Следовательно, в такое взаимодействие могут вступать только HBr и HI: первый восстанавливает H_2SO_4 до SO_2 , а второй — до H_2S :



Из этого следует, что действием серной кислоты на бромиды и иодиды нельзя получить HBr и HI.

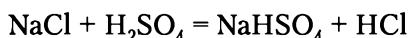
HF и HCl с H_2SO_4 не взаимодействуют.

Фтороводород HF получают действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:

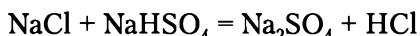


Раствор фтороводорода, содержащий 40% HF, называется плавиковой кислотой.

Хлороводород HCl получают непосредственным взаимодействием водорода с хлором или сульфатным способом, который основан на реакции взаимодействия концентрированной серной кислоты с NaCl. На холоде реакция протекает с образованием HCl и NaHSO_4 :



При нагревании протекает вторая стадия реакции:

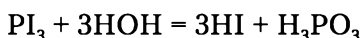
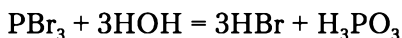


Сульфатный способ получения HCl сопряжен с большими экономическими затратами, связанными в первую очередь со значительными расходами концентрированной серной кислоты. Поэтому в настоящее время основным способом получения HCl является прямой синтез из водорода и хлора.

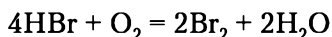
HCl — газ с резким запахом, на воздухе при соприкосновении с парами воды образует капельки тумана (дымит). Водный раствор называется соляной кислотой.

В медицинской практике находит применение разбавленная соляная кислота.

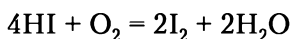
Бромоводород и иодоводород получают гидролизом PBr_3 и PI_3 :



HBr при соприкосновении с кислородом воздуха легко окисляется до свободного брома:



HI легко окисляется кислородом воздуха, образуя свободный иод:



Водный раствор HI является сильным восстановителем.

Ионные галогениды. Большинство галогенидов металлов в состояниях окисления +1, +2 и +3 имеют преимущественно ионный характер. Между галогенидами, которые можно считать чисто ионными, и галогенидами с ковалентным типом связи существует непрерывный ряд соединений со связями промежуточного характера. Галогениды щелочных и щелочно-земельных элементов большинства лантаноидов и некоторые галогениды металлов *d*-семейства и актиноидов можно рассматривать в основном как ионные соединения. Ковалентность усиливается по мере увеличения отношения заряд/радиус для иона металла. Например, в ряду хлоридов KCl, CaCl₂, ScCl₃, TeCl₄ характер связи изменяется от чисто ионной (KCl) к ковалентной (TiCl₄). Аналогично галогениды металлов с переменной степенью окисления в низших состояниях окисления будут ионными, а в высших — ковалентными.

Большинство ионных галогенидов растворимо в воде и дает гидратированные ионы металла и галогенида. Лантаноиды и актиноиды в степенях окисления +3 и +4 образуют нерастворимые в воде фториды. Ограниченно растворимы в воде LiF, CaF₂, SrF₂ и BaF₂. Свинец образует труднорастворимую соль PbClF. Нерастворимы также хлориды, бромиды и иодиды Ag(I), Cu(I), Hg(I) и Pb(II). Растворимость ионных галогенидов для одного и того же элемента в ряду MeF_{*n*} — MeCl_{*n*} — MeBr_{*n*} — MeI_{*n*} увеличивается от фторида к иодиду, поскольку определяющим фактором при этом являются энергии решеток, которые имеют наибольшее значение у фторидов и наименьшее — у иодидов. Такой порядок наблюдается для галогенидов щелочных, щелочно-земельных металлов и лантаноидов.

Ковалентные (молекулярные) галогениды. Большинство электроотрицательных элементов, а также металлы в высших степенях окисления образуют ковалентные галогениды. Эти соединения — либо газообразные, либо жидкие, либо легколетучие твердые вещества, молекулы которых удерживаются вместе благодаря вандерваальсовым силам. Считается, что существует взаимосвязь между увеличением ковалентности связи «металл — галоген» и повышением способности к образованию молекулярных соединений, поэтому их часто называют ковалентными галогенидами.

Важной особенностью строения ковалентных галогенидов является образование галогенидных мостиков между двумя или, реже, тремя другими атомами. Чаще всего между двумя атомами образуются мостики за счет двух атомов галогена, но известны соединения с одним и тремя мостиковыми атомами. Теория МО рассматривает связи во фрагменте Me — Hal — Me как трехцентровые четырехэлектронные (рис. 16.1).

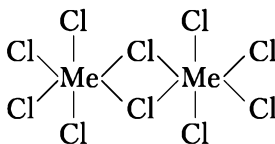
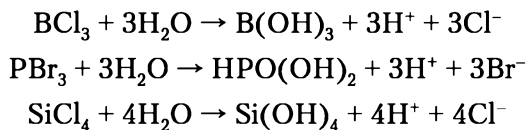


Рис. 16.1. Строение ковалентных галогенидов

Хлор- и бромсодержащие мостики имеют угловую структуру, а F⁻-мостики могут быть изогнутыми и линейными.

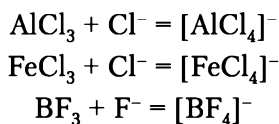
Ионные галогениды, как правило, не подвергаются гидролизу, а ковалентные галогениды гидролизуются очень легко:



Такие галогениды, как SF₆, CCl₄, очень устойчивы к воде и гидролизу не подвергаются. Это следствие влияния кинетических факторов.

При действии окислителей на галогениды наблюдаются те же закономерности, которые характерны для HHal.

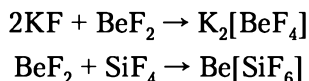
Комплексные галогенид-анионы. Среди комплексных галогенид-анионов наиболее важные — фториды и хлориды. Они образуются при взаимодействии галогенида металла или неметалла, действующего в качестве кислоты Льюиса, с галогенид-ионом, который выступает как основание:



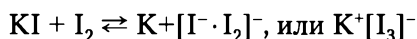
Большинство таких анионов может образоваться в водных растворах.

Комплексные соединения, образованные галогенид-ионами, характеризуются различной устойчивостью. Как правило, устойчивость понижается в ряду F — Cl — Br — I.

Комплексные галогенид-анионы образуются во многих реакциях, в которых принимают участие кислоты Льюиса, в частности AlCl₃ и BF₃. Комплексные фториды весьма разнообразны. Для элементов второго периода координационное число по фтору равно 4, а для элементов остальных периодов оно равно 6. Известны также комплексные фториды, в которых координационное число центрального атома равно 7, 8, 9: K₂[BeF₄], K₃[AlF₆], K₂[NbF₇], K₂[WF₈], K₂[ReF₉]. Комплексные анионы фтора могут быть получены взаимодействием амфотерных фторидов с основными и кислотными фторидами:



Комплексы типа [ЭHal₄]⁻ имеют квадратную форму, что согласно теории МО отвечает двум взаимно перпендикулярным трехцентровым связям Hal — Э — Hal. Отрицательные ионы Br⁻ и I⁻ могут координировать вокруг себя нейтральные атомы галогенов, образуя комплексные ионы типа [Hal⁻ · Hal_n⁰], получившие название полигалогениды или галогалогениды. Так, молекулярный I₂, растворяясь в растворе KI, образует с ним комплексный диiodоидодат-ион:



Координационная связь здесь относительно мало прочная, поэтому K[I₃] распадается на составные компоненты и указанная система находится в состоянии динамического равновесия, в связи с чем раствором I₂ в KI

можно пользоваться как свободным иодом. Известны и более сложные полииодиды калия: $K^+[I^- \cdot I_4]^-$, $K^+[I^- \cdot I_8]^-$.

Биологическая роль галогенов. Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и иод относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

По содержанию в организме человека хлор (0,15%) относится к макроэлементам, в то время как остальные элементы этой группы являются микроэлементами (содержание $\sim 10^{-5}\%$).

В организме все галогены находятся в степени окисления -1 , хлор и бром — в виде гидратированных ионов Cl^- и Br^- , а фтор и иод — главным образом в связанной форме в составе некоторых биоорганических соединений.

Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01% фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторapatита $Ca_5(PO_4)_3F$. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов. Вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается. Возникающее в этом случае заболевание называется флуорозом (фторозом).

Хлорид-ионы играют важную биологическую роль. Они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Бром локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь в гипофизе. Биологическая роль соединений брома в нормальной жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена. Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников. Бромид-ионы способствуют восстановлению нарушенного равновесия между процессами возбуждения и торможения.

Иод относится к числу незаменимых биогенных элементов, и его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ. Имеются данные, что иод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. Щитовидная железа способна концентрировать I^- в 25 раз по сравнению с содержанием его в плазме. Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением ее способности накапливать иодид-ионы, а также с недостатком в пище иода (эндемический зоб).

Галогениды находят широкое применение в медицине и фармации.

Хлорид натрия (натрия хлорид) $NaCl$ (поваренная соль) — см. параграф 3.4.

Хлорид калия KCl (сильвин) применяют в качестве удобрения.

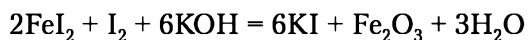
Хлорид кальция (кальция хлорид) $CaCl_2$ при получении кристаллизует в виде гексагидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. При нагревании до $800^\circ C$ переходит в безводную соль, которая широко применяется для сушки различных химических соединений. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ гигроскопичен, на воздухе очень быстро поглощает влагу и расплывается. Хлорид кальция широко применяется в медицине как кровоостанавливающее средство, при аллергических заболеваниях, а также в качестве противоядия при отравлении солями магния.

Хлорид серебра AgCl применяется как светочувствительное вещество при изготовлении фотопленок, что основано на способности AgCl разлагаться под влиянием света с образованием свободного серебра.

Хлорид цинка ZnCl_2 — ядовитое соединение. Применяется как средство, предохраняющее деревянные изделия от гниения, а также в целлюлозно-бумажной промышленности.

Бромид аммония (аммония бромид) NH_4Br применяется, как и NaBr и KBr , при нервных расстройствах в качестве успокаивающего средства.

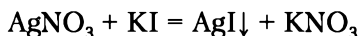
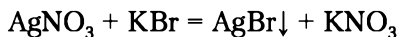
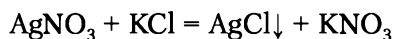
Иодид калия (калия иодид) KI получают взаимодействием FeI_2 с иодом в щелочной среде:



Раствор отделяют от оксида железа(III) и после упаривания кристаллизуют.

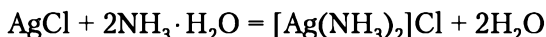
KI применяют для лечения глазных заболеваний — катаракты, глаукомы, при отравлениях солями ртути. В аналитической химии используют для приготовления индикатора — иодкрахмальной бумаги.

Обнаружение галогеноводородных кислот и их солей. Нитрат серебра в присутствии разбавленной азотной кислоты осаждает из растворов осадки солей серебра с анионами Cl^- , Br^- и I^- по реакциям



AgF в воде растворим.

AgCl — белый творожистый осадок, нерастворимый в воде и азотной кислоте, но растворимый в аммиаке:



При подкислении раствора комплекс разрушается и AgCl снова выпадает в осадок:



AgBr — осадок бледно-желтого цвета, нерастворим в воде и азотной кислоте. Частично растворим в аммиаке.

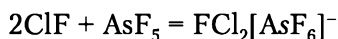
AgI — осадок желтого цвета. Нерастворим в воде, азотной кислоте и аммиаке. Хорошо растворяется в растворах цианида калия и тиосульфата натрия.

Хлорид серебра в отличие от бромида и иодида растворяется в карбонате аммония. Эта реакция позволяет открыть хлорид-ион при совместном присутствии с иодид- и бромид-ионами.

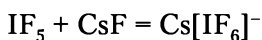
Соединения галогенов друг с другом. Галогены образуют между собой бинарные соединения, которые могут быть нейтральными или ионными, например BrCl , IF_5 , $\text{I}^{+3}\text{Br}_3^-$. Реже встречаются и тройные сочетания, например в полигалогенид-ионах типа IBrCl_2^- . Чем дальше галогены отстоят друг от друга в группе, тем легче они образуют между собой соединения. Большинство этих соединений неполярны, хотя некоторые из них имеют слабо выраженный полярный характер, например ICl , ClF_3 .

Галогены, расположенные рядом в группе, образуют соединения, в которых проявляют степень окисления +1 и –1; исключение составляет хлор, образующий с фтором соединение ClF_3 . Бром по отношению к фтору может проявлять степень окисления +3 и +5, а йод — +5 и +7. Йод по отношению к хлору имеет наивысшую степень окисления +3.

Соединения галогенов друг с другом образуют комплексные ионы (интергалогенид-ионы), которые могут быть как катионами, так и анионами. Фториды галогенов взаимодействуют с акцепторами фторид-ионов:



или донорами фторид-ионов:



ICl_3 способен к комплексообразованию, давая комплекс $[\text{ICl}_4]$, например $\text{K}[\text{ICl}_4]$.

16.4. Кислородные соединения галогенов

Галогены образуют ряд соединений с кислородом, которые, как правило, неустойчивы и путем непосредственного взаимодействия галогена с кислородом не получаются. В кислородных соединениях галогенов связь ковалентная.

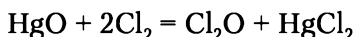
OF_2 может быть получен пропусканием фтора через охлажденный 2%-ный раствор NaOH :



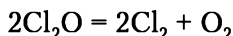
OF_2 следует рассматривать как фторид кислорода, в котором фтор играет роль более электроотрицательного элемента. Используется как сильный окислитель и фторирующий агент.

Оксиды хлора — реакционноспособные, неустойчивые и взрывчатые вещества.

Оксид хлора(I) Cl_2O получают на холоде действием хлора на HgO :



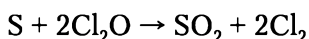
Cl_2O является сильно эндотермическим соединением, крайне неустойчив и легко взрывается при нагревании:



В воде Cl_2O хорошо растворяется с образованием хлорноватистой кислоты HClO :



Cl_2O — сильный окислитель, например:

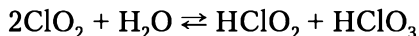


Он способен и к реакциям восстановления, поэтому для него характерны реакции диспропорционирования:



Молекула Cl_2O полярна и характеризуется треугольной структурой.

Оксид хлора(IV) ClO_2 является тоже полярной молекулой с треугольной структурой. В темноте ClO_2 устойчив, но на свету постепенно разлагается. Будучи эндотермическим соединением, ClO_2 взрывается при нагревании. ClO_2 хорошо растворяется в воде:

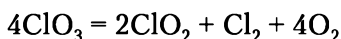


Для получения ClO_2 обычно используется реакция



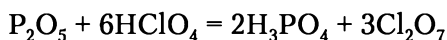
Оксид хлора(V) неизвестен.

Оксид хлора(VI) ClO_3 — нестойкое соединение. Получается действием озона на ClO_2 и представляет собой темно-красное маслянистое вещество. Уже при обычных условиях ClO_3 постепенно разлагается:



Из всех оксидов хлора ClO_3 — наименее летуч и менее взрывоопасен.

Оксид хлора(VII) Cl_2O_7 получают взаимодействием P_2O_3 с хлорной кислотой HClO_4 :



В обычных условиях Cl_2O_7 — бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = +83^\circ\text{C}$. Молекула полярна, и в ней два тетраэдрических фрагмента ClO_3 связаны между собой через атом кислорода: $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$ (рис. 16.2).

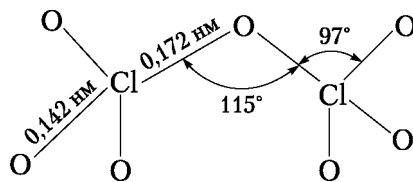


Рис. 16.2. Строение оксида хлора(VII)

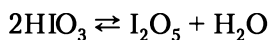
Cl_2O_7 — устойчивое соединение, но при нагревании выше 120°C разлагается со взрывом.

Растворим в воде с образованием хлорной кислоты:

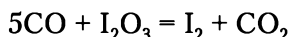


Из оксидов брома и иода известны Br_2O и I_2O (степени окисления галогена +1), BrO_2 (степень окисления +4), BrO_3 (степень окисления +6) и I_2O_5 (степень окисления +5). Оксиды брома и иода со степенью окисления +3 и +7 не получены.

Наибольшее практическое значение имеет оксид иода(V) I_2O_5 , образующийся при длительном нагревании HIO_3 :



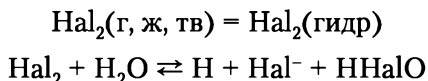
I_2O_5 является окислителем:



В кислородных соединениях галогенов не наблюдается той последовательности в изменениях свойств, которая характерна для водородных соединений.

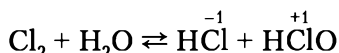
Кислородные кислоты и их соли. Химия этих соединений весьма разнообразна. Растворы кислородных кислот, а также соответствующие им анионы можно получить взаимодействием свободных галогенов с водой или растворами щелочей.

Поскольку все галогены до некоторой степени растворимы в воде, то помимо сольватированных молекул Hal_2 в растворе будут присутствовать и другие частицы, образующиеся в реакции диспропорционирования:



В соответствии с растворимостью Cl_2 , Br_2 и I_2 в воде концентрация кислот NHalO в насыщенных растворах значительна для HClO (0,030 моль/л), для HBrO меньше ($1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а для HIO ничтожно мала ($6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

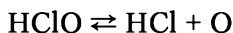
Хлорноватистая кислота HClO получается взаимодействием хлора с водой:



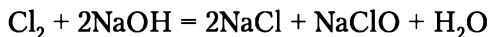
В результате реакции образуются HCl и HClO , которые могут реагировать друг с другом, образуя вновь хлор и воду. Поэтому для связывания HCl хлор обычно пропускает через воду, в которой содержится карбонат кальция во взвешенном состоянии:



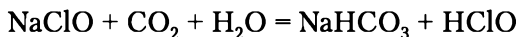
HClO — слабая кислота, в чистом виде не существует, а известна только в разбавленных растворах. Являясь нестойким соединением, HClO разлагается с образованием хлороводорода и атомарного кислорода:



Если к хлорной воде добавить NaOH , то он, нейтрализуя HCl и HClO , сдвигает равновесие вправо и реакция практически идет до конца. Тот же самый эффект можно получить, пропуская хлор через охлажденный раствор щелочи:



Полученный раствор солей — хлорида и гипохлорита натрия — обладает окислительными свойствами. Это объясняется тем, что гипохлорит натрия легко взаимодействует с водой и CO_2 , находящимся в воздухе. При этом образуется хлорноватистая кислота:

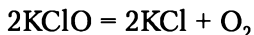


Хлорноватистая кислота далее разлагается с образованием HCl и атомарного кислорода, который и обуславливает окислительные свойства. Благодаря этому соли хлорноватистой кислоты применяют в качестве отбеливающих средств.

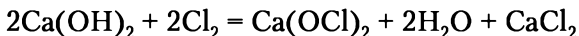
Соли HClO склонны к реакциям диспропорционирования:



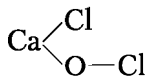
Они легко разлагаются с выделением O_2 :



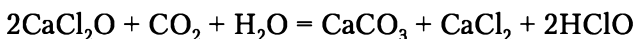
Большое применение находит и **хлорная известь**, которая получается при действии Cl_2 на $Ca(OH)_2$:



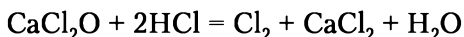
$Ca(OCl)_2$ следует рассматривать как смешанную соль, образованную HCl и $HClO$. Она имеет структурную формулу



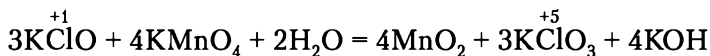
или $1/2CaCl_2 + 1/2Ca(OCl)_2$. Хлорная известь, или гипохлорит кальция, — нестойкое соединение. В присутствии следов влаги и под действием CO_2 воздуха она разлагается:



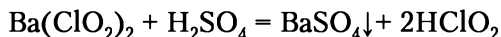
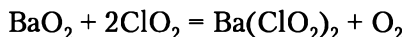
Если на хлорную известь подействовать соляной кислотой, то выделяется хлор:



Для гипохлоритов кроме окислительных реакций возможны и реакции восстановления:



Хлористая кислота $HClO_2$ по сравнению с хлорноватистой кислотой более устойчива и является менее сильным окислителем. Ее можно получить в две стадии из пероксида бария:

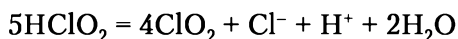


Хлористая кислота неустойчива, и ее нельзя выделить в чистом виде. Уже при обыкновенной температуре она разлагается с образованием хлорноватистой и хлорноватой кислот:

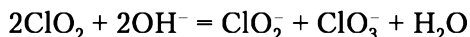


$HClO_2$ в растворе представляет собой кислоту средней силы.

В отличие от гипохлоритов соли хлористой кислоты — **хлориты** — проявляют выраженные окислительные свойства только в кислой среде. В щелочных растворах ион ClO_2^- достаточно устойчив даже при кипячении. В кислых растворах происходит быстрое разложение:



Соли $HClO_2$ получают при взаимодействии ClO_2 с растворами оснований:



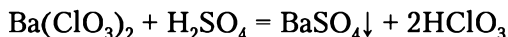
Наиболее важным в практическом отношении является хлорит натрия NaClO_2 , который может использоваться при отбеливании тканей. При нагревании хлориты диспропорционируют:



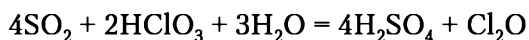
Хлорноватая кислота HClO_3 образуется при пропускании хлора через горячий раствор щелочи. Вместо гипохлорита образуется хлорат-ион ClO_3^- , который соответствует кислоте HClO_3 :



Хлорноватую кислоту получают в виде водного раствора обработкой соли бария строго эквивалентным количеством серной кислоты:

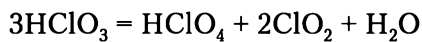


Свободная хлорноватая кислота может существовать только в водном растворе, причем максимальная концентрация соответствует 50%. Хлорноватая кислота — сильно диссоциированное соединение и сильный окислитель:



Однако в сравнении с хлорноватистой кислотой (в равных концентрациях) окислительные свойства HClO_3 выражены слабее.

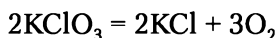
При нагревании хлорноватая кислота подвергается диспропорционированию:



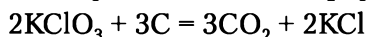
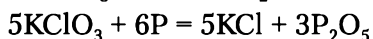
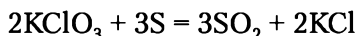
Окислительные свойства хлоратов выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты. При слабом нагревании хлоратов также происходит реакция диспропорционирования, при которой образуется соответствующий **перхлорат** (соль хлорной кислоты):



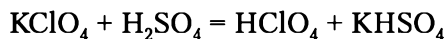
При более сильном нагревании эта реакция идет дальше — с образованием хлорида и выделением кислорода:



Большое практическое значение имеет хлорат калия KClO_3 , который, как и все хлораты, проявляет сильные окислительные свойства. Так, если в расплавленный KClO_3 осторожно внести небольшие количества серы, фосфора или угля, то эти вещества энергично сгорают:



Хлорная кислота HClO_4 — самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора. Ее получают взаимодействием перхлората калия с концентрированной серной кислотой:



Хлорная кислота относится к сильным кислотам. Окислительные свойства ее выражены слабее, чем у хлорноватой кислоты, а кислотные свойства — сильнее. В разбавленных растворах хлорная кислота не восстанавливается сероводородом и атомарным водородом. Водные растворы HClO_4 устойчивы при хранении, а безводная HClO_4 малоустойчива и взрывается даже при сотрясении.

Большинство солей хлорной кислоты (перхлораты) хорошо растворимы в воде (исключение составляет KClO_4 , растворимость которой в 100 г воды равна 1,3 г).

Сопоставляя свойства кислородных кислот хлора, можно сделать следующие обобщения.

С увеличением степени окисления хлора устойчивость его кислородных кислот в ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ растет, а их окислительные свойства ослабевают. Самым сильным окислителем является хлорноватистая кислота HClO . Сила кислородных кислот возрастает с увеличением степени окисления в этом же ряду. Самая слабая кислота — хлорноватистая, самая сильная — хлорная. В ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ с увеличением степени окисления устойчивость анионов также возрастает, что связано с увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании связей, и, следовательно, возрастанием роли π -связывания (рис. 16.3). В этом отношении наибольшей устойчивостью характеризуется ион ClO_4^- , где все валентные электроны хлора принимают участие в образовании связей.

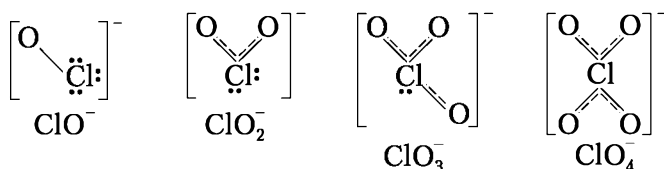


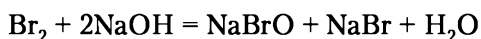
Рис. 16.3. Строение анионов кислородсодержащих кислот хлора

Характерной особенностью этих анионов является то, что при переходе от ClO^- к ClO_4^- число неподеленных пар электронов соответственно уменьшается: у ClO^- — 3; у ClO_2^- — 2; у ClO_3^- — 1 и у ClO_4^- — 0.

Для молекулы HOCl валентный угол считается равным 104° . Ион ClO_2^- имеет треугольную структуру, ClO_3^- — пирамидальную, а ClO_4^- представляет собой тетраэдр с хлором в центре.

Бром в своих кислородных соединениях проявляет степени окисления +1, +3, +5 и +7.

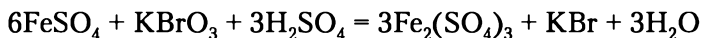
Бромноватистая кислота HBrO может быть получена аналогично HClO и существует только в разбавленных растворах. HBrO является слабой кислотой, обладает окислительными свойствами. Соли этой кислоты — **гипобромиты** — существуют только в растворах, нестойки, но обладают, как и гипохлориты, окислительными свойствами. Гипобромиты могут быть получены при действии растворов щелочей на молекулярный бром:



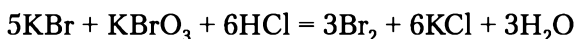
Если эту реакцию проводить при кипячении реакционной смеси, то образуется соль бромноватой кислоты HBrO_3 :



Бромноватая кислота HBrO_3 малоустойчива и существует только в водном растворе. По своим свойствам бромноватая кислота очень близка с хлорноватой кислотой. Соли бромноватой кислоты, подобно хлоратам, в щелочной и нейтральной средах окислительными свойствами не обладают. В кислой среде броматы проявляют окислительные свойства:

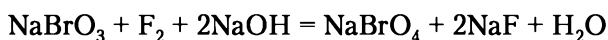


Если в качестве восстановителя использовать, например, бромид калия, то в результате реакции выделяется свободный бром:



Окислительные свойства броматов находят широкое применение в аналитической химии (броматометрия).

Бромная кислота HBrO_4 в свободном состоянии не получена. Известна только в водных растворах. Окислительные свойства выражены сильнее, чем у хлорной кислоты. Соли бромной кислоты (**пербсоматы**) получают окислением броматов в щелочной среде:



В заключение рассмотрим кислородные кислоты иода. Из кислородсодержащих кислот иода наибольшее значение имеют иодноватистая кислота HIO , иодноватая кислота HIO_3 и иодная кислота HIO_4 .

Иодноватистая кислота HIO — одноосновная и очень слабая (еще более слабая, чем HBrO) кислота. Соли ее (**гипоиодиты**) образуются на холоду при действии щелочи на иод:



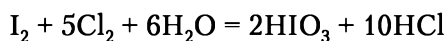
Уже на холоде гипоиодиты подвергаются диспропорционированию с образованием иодата и иодида:



Как и HClO , иодноватистая кислота в ряду кислородсодержащих кислот иода является самым сильным окислителем (но слабее аналогичных HClO и HBrO).

Иодноватая кислота HIO_3 может быть получена несколькими путями:

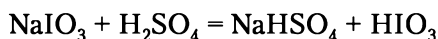
а) окислением иода в водном растворе:



б) окислением иода концентрированной азотной кислотой:

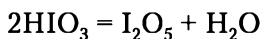


в) действием серной кислоты на иодаты при нагревании:

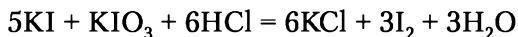


По сравнению с хлорноватой кислотой иодноватая кислота более устойчива, но окислительные свойства выражены слабее.

При нагревании до 200°C иодноватая кислота переходит в I_2O_5 :



Иодаты — соли иодноватой кислоты — более устойчивы, чем хлораты и броматы. Они применяются в качестве окислителей:



Это свойство иодатов находит применение в количественном анализе.

Резюме

Общая электронная формула валентной оболочки этих элементов — $\dots ns^2 np^5$. На p -подуровне наружной оболочки атома фтора имеется один неспаренный электрон и отсутствует вакантная орбиталь, поэтому в нормальном состоянии атом фтора одновалентен и характеризуется самой высокой электроотрицательностью, равной 4,0 (по Полингу).

У остальных элементов наружная электронная оболочка содержит вакантные орбитали d -подуровня, куда могут поочередно переходить по одному из спаренных s - и p -электронов, в результате чего на валентной оболочке число неспаренных электронов становится равным 3, 5, 7. Поэтому элементы Cl, Br и I в возбужденных состояниях могут проявлять валентность 3, 5, 7. Кроме фтора, все элементы данной группы могут проявлять высшую положительную степень окисления +7.

Хлор относится к макроэлементам, а остальные галогены — к микроэлементам.

Вопросы и задания

1. Приведите общую характеристику элементов 17-й группы (электронные формулы атомов, возможные степени окисления и валентность; особенность фтора).
2. Как изменяется растворимость галогенов в полярных и неполярных растворителях?
3. Перечислите реакции обнаружения галогенид-ионов. Укажите аналитический эффект каждой реакции.
4. Покажите роль кислородных соединений галогенов в фармацевтическом анализе.
5. Какую биологическую роль играют галогены для организма человека? Какие соединения галогенов применяются в медицине и фармации?

Глава 17

ЭЛЕМЕНТЫ 18-Й ГРУППЫ

В результате изучения данной главы студент должен:

знать

- особенности строения внешних электронных оболочек элементов 18-й группы;
- причинно-следственные связи инертности гелия и неона, а также способность аргона и ксенона образовывать ковалентные связи;
- свойства оксидов и фторидов ксенона и их возможное практическое применение;

уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих свойства аргона и ксенона;

владеть

- навыками интерпретации важнейших свойств элементов 18-й группы.
-

17.1. Общая характеристика

Элементы гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe, радон Rn составляют 18-ю группу и называются **благородными**. К этой же группе относится 118-й элемент, синтезированный в нашей стране.

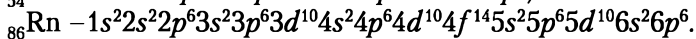
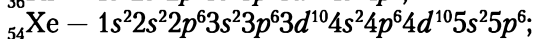
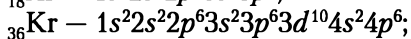
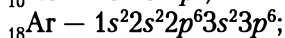
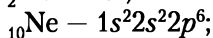
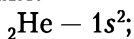
Историческая справка

Гелий был первоначально открыт при исследовании атмосферы Солнца спектральным методом в 1861 г. Спустя 13 лет об открытии гелия в вулканических газах сообщил Л. Пальмиери, однако его сообщение осталось незамеченным. Вторично земной гелий был открыт У. Рамзаем в 1895 г.

В период с 1894 по 1898 г. У. Рамзай и Дж. У. Рэлей совместно описали неон и аргон. Криптон был открыт в 1898 г. Рамзаем, а ксенон — в 1894 г. У. Рамзаем и М. Траверсом.

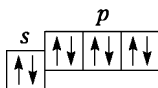
В течение 1900—1904 гг. Э. Резерфорд и А. Оуэнс, У. Рамзай и Ф. Содди, Е. Дорн, Д. Дебьерн почти одновременно и независимо друг от друга открыли и описали различные изотопы ксенона.

Электронные структуры атомов элементов 18-й группы представлены ниже:



Оболочка гелия состоит только из двух электронов. Остальные же элементы на внешних оболочках содержат по восемь электронов. Конфигурация

внешних электронных оболочек неона, аргона, криптона, ксенона и радона выражается формулой ns^2np^6 :



Таким образом, внешние оболочки имеют замкнутые электронные конфигурации. Отсутствие неспаренных электронов указывает на невозможность образования соединений за счет ковалентной связи, поэтому молекулы благородных газов одноатомны.

Некоторые константы благородных газов приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

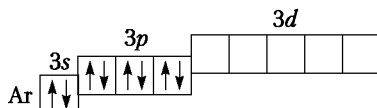
Физические константы элементы 18-й группы

Элемент	Атомная масса	Радиус атома, нм	Ионизационный потенциал $\Xi^0 \rightarrow \Xi^+$, эВ	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C
He	4,00	0,122	24,58	-272,2	-269
Ne	20,17	0,160	21,60	-248,6	-246
Ar	39,94	0,192	15,76	-189,4	-186
Kr	83,80	0,198	14,00	-156,6	-153
Xe	131,30	0,218	12,13	-111,5	-108
Rn	[222]	0,220	10,75	-71,0	-62

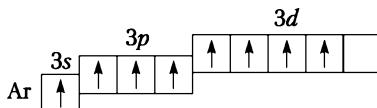
Атом гелия является самым инертным из всех химических элементов. Орбитали его электронов совершенно одинаковы и располагаются на предельно минимальном расстоянии от ядра.

У атома неона замкнутая электронная оболочка: на двух электронных уровнях находятся соответственно два и восемь электронов. Неон расположен во втором периоде и характеризуется исключительно высокой химической инертностью; в этом отношении он может сравниться с гелием.

Аргон, криптон, ксенон и радон располагаются соответственно в третьем, четвертом, пятом и шестом периодах, и, следовательно, на внешних уровнях у этих атомов кроме заполненных s - и p -подуровней появляются вакантные ячейки d -подуровней. В качестве примера рассмотрим аргон:



Исходя из теории образования химической связи можно предположить, что наличие вакантных ячеек в подуровнях одного и того же уровня создает предпосылки для перехода атома из невозбужденного состояния в возбужденное и при этом образуются соответствующие количества неспаренных электронов. Поэтому можно было бы допустить возможность такого перехода для аргона (равно и для Kr, Xe и Rn):



Установлено, однако, что общие затраты энергии для осуществления такого возбуждения и формирования восьми гибридных орбиталей не компенсируются выигрышем энергии при образовании двухэлектронных ковалентных связей (как, например, у HCl, HF).

У криптона, ксенона и радона внешние электроны находятся в тех же состояниях на четвертом, пятом и шестом уровнях соответственно. Так как возбуждение электронов внешних уровней может протекать частично, то и ожидаемая ковалентность по мере образования неспаренных электронов должна расти с 0 до 2, 4, 6 и 8.

В 1932 г. Л. Полингом, развившим представления о валентных связях, было высказано предположение о возможности существования фторидов криптона и ксенона. В пользу этой гипотезы говорит то, что сопоставление величин ионизационных потенциалов для элементов разных периодов указывает на более легкий отрыв электрона от ксенона, чем от атома азота или кислорода. Из приведенных на рис. 17.1 сравнительных данных очевидно, например, что ионизационный потенциал криптона и ксенона ниже, чем у азота.

C 11,26	N 14,53	O 13,618	F 17,42	Ne 21,60
	P 10,484	S 10,360	Cl 12,97	Ar 15,76
		Se 9,752	Br 11,84	Kr 14,00
			I 10,45	Xe 12,13
				Rn 10,75

Рис. 17.1. Сравнительные данные ионизационных потенциалов

Следовательно, от Kr, Xe и Rn возможен отрыв электрона и перевод их в состояние окисления +1.

17.2. Соединения благородных газов

Криптон, ксенон и радон характеризуются меньшими значениями ионизационных потенциалов, чем типические элементы (He, Ne, Ar), поэтому они способны давать соединения обычного типа. Лишь в 1962 г. Н. Барлетту удалось получить первое такое соединение — гексафторплатинат ксенона $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. Вслед за этим были получены фториды криптона, радона и их многочисленные производные. Сведения о некоторых соединениях ксенона приведены в табл. 17.2.

Таблица 17.2

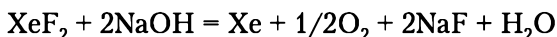
Характеристика соединений ксенона

Степень окисления	Формула соединения	Форма молекулы	Структура	Некоторые свойства
2	XeF_2	Бесцветные кристаллы	Линейная	Гидролиз до XeO_2
4	XeF_4	То же	Квадратная	Устойчив
6	XeF_6	То же	Искаженная октаэдрическая структура	Устойчив

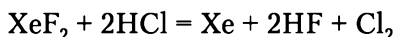
Степень окисления	Формула соединения	Форма молекулы	Структура	Некоторые свойства
	Cs_2XeF_8	Желтое вещество	Асимметричная антипризма	Устойчив к нагреванию до 400°C
	XeOF_4	Бесцветная жидкость	Квадратная пирамида	Устойчив
	XeO_3	Бесцветные кристаллы	Пирамидальная	Взрывчатый, гигроскопичен, устойчив в растворах
	XeO_4	Бесцветный газ	Тетраэдрическая	Взрывчатый
	XeO_6^{4-}	Бесцветные соли	Октаэдрическая	Соответствует H_4XeO_6 , существуют и кислые анионы: XeO_6^{3-} , $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$ и H_3XeO_6^-

Условия получения соединений благородных газов не совсем простые с точки зрения обычных представлений.

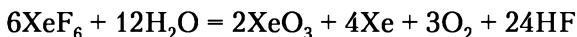
Дифторид ксенона XeF_2 получают при взаимодействии Xe с F_2 при высоком давлении. Вещество растворимо в воде. В присутствии кислот процесс гидролиза протекает медленно, а в присутствии щелочей гидролиз усиливается:



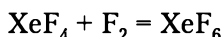
XeF_2 — сильный окислитель, например при взаимодействии с HCl протекает реакция



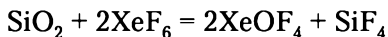
Тетрафторид ксенона XeF_4 образуется при длительном нагревании и высоком давлении (400°C и 607 кПа) из ксенона и фтора в соотношении 1:5. По свойствам тетрафторид ксенона идентичен XeF_2 , но устойчив к гидролизу. Во влажном воздухе подвергается диспропорционированию:



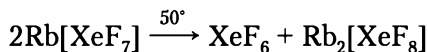
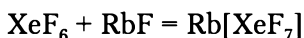
Гексафторид ксенона XeF_6 можно получать из XeF_4 :



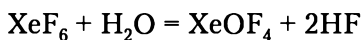
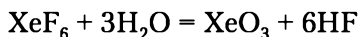
или непосредственно из Xe и F_2 при 250°C и давлении более 5065 кПа. Это соединение обладает высокой реакционной способностью, что видно на примере его взаимодействия с кварцем:



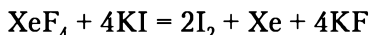
Как кислота Льюиса, XeF_6 легко реагирует с фторидами щелочных металлов (кроме LiF), образуя гептафтор- и октафторксенат-анионы:



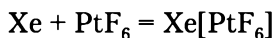
Гидролиз XeF_6 может сопровождаться образованием XeO_3 и соответствующей ему неустойчивой кислоты Льюиса XeOF_4 :



Фториды ксенона являются окислителями:



Гексафторплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ получают взаимодействием PtF_6 и Xe при комнатной температуре, т.е. из двух газообразных веществ образуется твердое вещество оранжево-желтого цвета, устойчивое при обычных условиях:



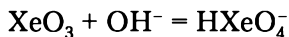
$\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ возгоняется без разложения. При действии воды гидролизуется:



Позднее были получены еще несколько соединений ксенона с гексафторидами рутения, родия и плутония: $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PuF}_6]$.

Оксотетрафторид ксенона XeOF_4 обладает амфотерными признаками, о чем можно судить по соответствующим катионным комплексам, например $[\text{XeOF}_3]^+$, и анионным комплексам, например $[\text{XeOF}]^-$.

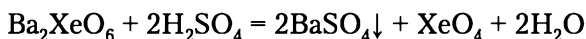
Оксид ксенона(VI) XeO_3 представляет собой белое, нелетучее соединение, образующее устойчивые водные растворы. Молекула XeO_3 имеет структуру тригональной пирамиды. В щелочной среде образует ксенат(VI)-ион:



HXeO_4^- вследствие диспропорционирования постепенно превращается в перксенат(VIII)-ион:



Оксид ксенона(VIII) XeO_4 имеет форму тетраэдра с атомом Xe в центре. Получают XeO_4 из оксоксената бария действием H_2SO_4 :



Перксенат-ион XeO_6^{4-} образует устойчивые соли — перксенаты, среди них $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ устойчивы, в воде плохо растворимы.

Криптон образует соединения, которые по составу, структуре и свойствам молекул идентичны соединениям ксенона. Так, кристаллический дифторид криптона получают под воздействием тихого электрического разряда на реакционную смесь при -183°C и давлении $\sim 2,7$ кПа.

Фторид криптона(II), или дифторид криптона, KrF_2 при комнатной температуре неустойчив, но при -78°C его можно хранить длительное время. KrF_2 — очень сильный окислитель. При действии на HCl он вытесняет хлор, а из воды — кислород. Получены также соединения криптона с переходными металлами: KrFMeF_6 . Аналогичного типа соединения получены и с мышьяком, и сурьмой: $\text{Kr}_2\text{F}_3\text{AsF}_6$, $\text{Kr}_2\text{F}_3\text{SbF}_6$ и $\text{KrFSb}_2\text{F}_{11}$.

В настоящее время описано значительное число соединений ксенона. Также успешно развивается химия соединений криптона. Что касается радона, то вследствие его высокой α -радиоактивности получение и изучение свойств его производных крайне затруднены.

Применение благородных газов. Гелий благодаря таким свойствам, как инертность, легкость, подвижность и высокая теплопроводность, находит широкое применение. Например, передавливание легковоспламеняющихся веществ из одного сосуда в другой безопасно произвести с помощью гелия.

Фундаментальный вклад в изучении свойств жидкого гелия внесли выдающиеся российские физики, лауреаты Нобелевской премии Л. Д. Ландау и П. Л. Капица.

Биологические исследования показали, что гелиевая атмосфера не влияет на генетический аппарат человека, так как не действует на развитие клеток и частоту мутаций. Дыхание гелиевым воздухом (воздух, в котором азот частично или полностью заменен на гелий) усиливает обмен кислорода в легких, предотвращает азотную эмболию (кессонную болезнь).

Неон часто используют в технике вместо гелия. Широко применяют его для изготовления газосветных неоновых ламп.

Аргон более доступен, чем гелий и неон. Этот газ широко используют в металлургии, обычно им пользуются при горячей обработке титана, ниобия, гафния, урана, тория, щелочных металлов, где исключается контакт с кислородом, азотом, водой и оксидом углерода(IV). Широкое внедрение нашел метод дуговой электросварки в среде аргона.

Криптон главным образом используют при производстве электроламп.

Ксенон широко применяют в производстве ксеноновых ламп, характеризующихся правильной цветопередачей. Ксенон является рентгеноконтрастным веществом, широко используемым при рентгеноскопии головного мозга.

В виде фторидов ксенона удобно хранить и транспортировать ксенон и высокоагрессивный фтор, что имеет важное экологическое значение. Оксиды ксенона могут использоваться как взрывчатые вещества или как сильные окислители.

Радон хотя и радиоактивен, но в ультрамикродозах оказывает положительное влияние на центральную нервную систему, поэтому его используют в курортологии и физиотерапии (радоновые ванны).

Резюме

Электронная оболочка гелия (она единственная) имеет конфигурацию $1s^2$, а у остальных элементов наружный энергетический уровень завершен и содержит восемь электронов (конфигурация $...ns^2np^6$), чем объясняется их чрезвычайно низкая активность. Эти элементы объединяют общим термином «благородные газы». Старое название элементов данной группы «инертные газы» применимо фактически только к гелию и неону, поскольку электронное строение их атомов не допускает никакой возможности образования ковалентных соединений, в отличие от остальных, для которых удалось получить химические соединения.

Вопросы и задания

1. Приведите электронные конфигурации благородных газов и исходя из этого объясните, почему благородные газы не образуют двухатомных молекул.
2. Почему гелий и неон не способны к образованию соединений с другими элементами?
3. Каков предполагаемый механизм формирования связей с участием криптона и ксенона?
4. Охарактеризуйте известные вам соединения ксенона.

Понятийный словарь

Актиноиды — совокупное название элементов с порядковыми номерами 90—103 (Th — Lr).

Аллотропия — явление существования химического элемента в виде нескольких простых веществ, отличающихся по строению и свойствам (O_2 и O_3 ; алмаз, графит, карбин).

Алюминотермия — восстановление металла из его оксида с помощью металлического алюминия.

Амальгамы — сплавы металлов со ртутью.

Аммоний NH_4^+ — катион, образующийся путем присоединения иона H^+ к молекуле NH_3 .

Амфотерность гидроксидов — способность соединения проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от природы партнера по реакции в кислотно-основном взаимодействии.

Анион — 1) ион с отрицательным зарядом; 2) частица, образующаяся путем присоединения электрона к нейтральной частице.

Атом — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Атомная единица массы (а.е.м.) — условная единица, представляющая собой $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Атомная масса (относительная) — отношение средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Атомно-молекулярная теория — одно из важнейших учений в химии, базирующееся на представлениях о строении веществ из атомов и молекул.

Атомная орбиталь — полный набор волновых функций электрона, находящегося в поле нуклидов и усредненном поле всех остальных электронов, взаимодействующих с теми же нуклидами. Для каждой заданной волновой функции существует граничная область, в которой сосредоточена определенная доля электронного заряда.

Благородные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон — элементы 18-й группы.

Бромиды — соли бромоводородной кислоты, а также соединения брома с менее электроотрицательными элементами.

Валентность — свойство атомов химического элемента образовывать определенное число связей с атомами других элементов. Ионная валентность равна числу электронов, присоединяемых или отдаваемых атомами при образовании из них ионов. Ковалентность равна числу электронов, предоставляемых атомом при формировании связей путем обобществления электронных пар между ним и другими атомами.

Валентные электроны — электроны, принимающие участие в образовании химической связи.

Валентный угол — угол между направлениями химических связей в молекулах и кристаллах.

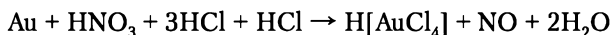
Валентных связей метод — квантово-химический метод расчета электронных волновых функций молекул; представляет собой метод приближенного решения

электронного уравнения Шрёдингера для многоэлектронных молекулярных систем.

Вандерваальсовы силы — силы, определяющие взаимодействие частиц вещества, находящегося в одном из трех агрегатных состояний.

Вещество — 1) вид материи, характеризующийся массой покоя; 2) общее обозначение простых и сложных веществ.

Водка царская — смесь концентрированных растворов хлороводородной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 (об.). Используется, например, для растворения благородных металлов:



Водородная связь — разновидность трехцентровой химической связи типа $\text{X}-\text{H}\dots\text{B}-\text{Y}$, образующейся вследствие невалентного взаимодействия водорода молекулы $\text{X}-\text{H}$ с атомом B в молекуле $\text{B}-\text{Y}$.

Водородный показатель (рН) — отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов.

Водородный электрод — газовый электрод, состоящий из благородного металла (платины), к которому подводится электрохимически активный газ, т.е. H_2 .

Восстановитель — вещество, которое окисляется в химической реакции, будучи причиной восстановления другого вещества.

Восстановление — процесс присоединения электронов нейтральным атомом, молекулой или ионом.

Волновая функция — математическое описание разрешенного энергетического состояния или орбитали для электрона в атоме. Квадрат этой функции определяет относительную вероятность пребывания электрона в любой данной точке пространства.

Выпаривание — концентрирование растворов нелетучих соединений путем частичного испарения растворителя при кипении.

Галогениды неорганические — соединения галогенов с другими, менее электроотрицательными элементами.

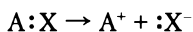
Галогеноводороды — соединения галогенов с водородом.

Галогены — общее название элементов 17-й группы, в которую входят фтор, хлор, бром, иод, астат.

Гель — структурированная коллоидная система с жидкой дисперсионной средой.

Гетерогенный катализ — процесс, в котором реагенты и катализатор находятся в разном фазовом состоянии.

Гетеролитический разрыв связи — такой разрыв ковалентной связи, в результате которого связующая пара электронов остается у более электроотрицательного атома:

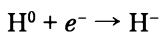


Гибридизация — комбинация атомных орбиталей разных типов, принадлежащих одному атому, вследствие чего образуется набор эквивалентных (равноценных) гибридных орбиталей.

Гигроскопичность — способность некоторых веществ поглощать влагу из воздуха (например, CaCl_2 , H_2SO_4 , глицерин и др.).

Гидраты — соединения, образующиеся путем присоединения воды к молекулам, атомам или ионам.

Гидрид-ион — отрицательно заряженный ион, образующийся путем присоединения одного электрона к атому водорода:



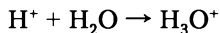
Гидриды — соединения водорода с металлами или другими элементами, электроотрицательность которых меньше водорода.

Гидрозоль — золь, в котором дисперсионной средой является вода.

Гидрокарбонаты — кислые соли угольной кислоты; продукты неполного замещения атомов водорода в молекуле угольной кислоты на атомы металла (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и т.д.).

Гидроксид-анион — анион OH^- , образующийся при гетеролитическом расщеплении связи $\text{X}-\text{OH}$ (где X — H, металл или органический радикал).

Гидроксония катион — гидратированная форма катиона водорода H^+ :



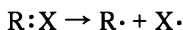
Гидролиз соли — взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита и, следовательно, изменению реакции среды, т.е. pH.

Гидрофильность и гидрофобность — свойства веществ, характеризующие их способность к межмолекулярному взаимодействию с водной средой. Если вещество, находящееся в водной среде, легко образует H-связи с молекулами воды, то используется термин **гидрофильность**; при слабом же взаимодействии вещество характеризуется как **гидрофобное**.

Главное квантовое число n — параметр, характеризующий размер электронного облака и энергию электрона на данной оболочке.

Гомогенный катализ — процесс, в котором катализатор и реагенты находятся в одинаковом фазовом состоянии.

Гомолитический разрыв связи — расщепление ковалентной связи, в результате которого у каждой из образующихся частиц остается по одному неспаренному электрону:



Горение — окислительный процесс, характеризующийся высокой скоростью и сопровождающийся выделением тепловой энергии и света.

Группа элементов (в периодической системе) — вертикальный ряд элементов, объединенных по признаку одинаковой степени окисления в высших оксидах.

Гунда правило — наиболее устойчивой конфигурацией среди нескольких возможных с одинаковой орбитальной энергией является та, которая содержит наибольшее число неспаренных электронов.

Давление (символ — p , единица — Па) — отношение силы, действующей на поверхность, к площади этой поверхности.

Дегидратация — отщепление воды от неорганических или органических соединений под влиянием термического или химического воздействия.

Дегидрирование — процесс, обратный гидрированию.

Делокализация — состояние системы, в которой связующие электроны не локализируются между двумя соседними атомами, а равномерно распределены между несколькими атомами.

Дентатность — количественная характеристика донорно-акцепторной способности лиганда, измеряемая числом координационных мест, занимаемых одним лигандом во внутренней сфере комплекса. Лиганды, занимающие одно координационное место у центрального атома, называются монодентатными (NH_3 , H_2O и т.д.). Полидентатные лиганды (например, этилендиамин) занимают два места, так как на образование координационной связи предоставляют более одной пары электронов.

Деструкция — расщепление, разрушение структуры.

Десублимация — фазовый переход первого рода из газообразного состояния непосредственно в твердое, минуя жидкое состояние.

Дисперсность — характеристика размеров частиц дисперсионной фазы в дисперсной системе.

Дисперсные системы — гетерогенные системы из двух (или более) фаз, характеризующихся сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Диспропорционирование (дисмутация) — окислительно-восстановительная реакция, в которой участвует один и тот же элемент в данной степени окисления, и в результате образуются два вещества, в одном из которых исходный элемент находится в состоянии более высокого окисления, во втором — более низкого окисления.

Диссоциация — распад молекулы, иона, радикала на несколько частиц, имеющих меньшую молярную массу.

Диффузия — 1) перенос вещества, обусловленный самопроизвольным выравниванием его концентрации в первоначально неоднородной системе; 2) проникновение вещества в пространство, занятое другим веществом. Например, кислород может диффундировать в атмосферу азота.

Длина связи — расстояние между ядрами связанных друг с другом атомов.

Донорно-акцепторная ковалентная связь — связь, формирующаяся за счет неподеленной электронной пары одного атома и свободной орбитали другого атома.

Жесткость воды — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Закон Авогадро — в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Закон аддитивности теплот реакции (закон Гесса) — теплоту, выделяемую в каком-либо процессе, можно представить в виде суммы теплот нескольких процессов, суммирование которых дает рассматриваемый процесс.

Закон Генри — масса газа, растворяющегося в данном объеме жидкости при постоянной температуре, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Закон действующих масс — закон, учитывающий соотношение между скоростью химической реакции и концентрацией реагентов: при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Закон кратных отношений — если два элемента соединяются между собой, образуя несколько соединений, то количества этих элементов находятся в простых целочисленных отношениях друг к другу.

Закон периодичности — периодическое изменение строения электронной оболочки определяет периодичность изменения свойств элементов.

Закон постоянства состава — любое вещество независимо от способа получения имеет свой постоянный качественный и количественный состав.

Закон разбавления Оствальда — выражение закона действующих масс, отражающее взаимосвязь между степенью диссоциации электролита и его концентрацией для процесса электролитической диссоциации:

$$K = c\alpha^2/(1 - \alpha),$$

где c — молярная концентрация электролита.

Закон Рауля — относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p_0 - p)/p_0 = x.$$

Закон сохранения массы — при химических реакциях масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.

Заместители — атом или группа атомов, которые в ходе химической реакции замещают атомы или группы атомов в молекуле исходного соединения.

Замещение — реакция, при которой атом или группа атомов замещает атом или группу атомов в другой молекуле.

Зарождение цепи — начальная стадия в последовательных элементарных актах, совокупность которых обеспечивает протекание цепной реакции.

Изобары — атомы химических элементов, характеризующиеся различным зарядом ядер, но одинаковым значением массовых чисел.

Изомерия — явление существования двух и более веществ, одинаковых по составу и относительной молекулярной массе, но отличающихся по строению и свойствам.

Изотопы (атомы-близнецы) — атомы, имеющие одинаковый заряд ядер, но различные массовые числа.

Инактивация — частичная или полная потеря веществом своих свойств.

Ингибитор — вещество, способное замедлять или предотвращать протекание химических процессов.

Индикаторы — вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации одного из компонентов в растворе.

Ионизационный потенциал — количество энергии (кДж/моль), затрачиваемое на полное удаление электрона от атома.

Ионизация — процесс образования ионов из нейтральных частиц (атомов, радикалов, молекул).

Ионная связь — разновидность химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие ионов.

Ионное произведение воды $K(\text{H}_2\text{O})$ — произведение концентрации гидратированного протона и гидроксидных ионов.

Ионы — электрически заряженные атомы (простые ионы) или группы атомов (комплексные или многоатомные ионы). Положительно заряженные ионы (катионы) формируются при потере электронов атомами; отрицательно заряженные ионы (анионы) образуются присоединением электронов к атомам. Формальный заряд ионов — целое число, которое указывают справа надстрочным индексом у символа иона: Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cl^- .

Испарение — фазовый переход, в результате которого вещество из жидкого состояния переходит в газообразное (пар).

Истинный раствор — раствор, в котором распределенное вещество имеет размер частиц не менее 10^{-7} см.

ИЮПАК — аббревиатура английского названия *International union of pure applied chemistry* — Международный союз теоретической и прикладной химии.

Карбиды — соединения углерода с металлами, а также кремнием и бором.

Карбонилы металлов — комплексы металлов с оксидом углерода(II), которые по природе связи металл — L близки к π -комплексам. Атомы металла, будучи в нулевой степени окисления, ковалентно связаны с атомом углерода лиганда. В одноядерных карбонилах, содержащих один атом металла, все атомы — металл, углерод и кислород — располагаются на одной прямой. В полиядерных карбонилах CO может быть концевым, или терминальным, а также одновременно связанным с двумя атомами металла (мостиковые группы CO).

Катализатор — вещество, изменяющее скорость химической реакции, но в конечном итоге остающееся неизменным качественно и количественно.

Квант ($h\nu$) — минимальная порция лучистой энергии, которая поглощается или испускается любым телом.

Квантовые числа — натуральные числа, характеризующие физическое состояние квантовой системы. Для описания состояния электрона в атоме используют главное, орбитальное, магнитное и спиновое квантовые числа.

Кислота по Аррениусу — это электролит, при диссоциации высвобождающий ион H^+ ; по Бренстеду — Лоури — любое вещество, являющееся источником ионов H^+ ; по Льюису — вещество, способное быть акцептором электронной пары.

Ковалентная связь — связь атомов посредством электронных пар.

Ковалентность атома — число ковалентных связей, образуемых данным атомом. По методу валентных связей, в котором все ковалентные связи рассматриваются как двухцентровые, ковалентность атома — это число общих электронных пар, образуемых данным атомом.

Когезия — притяжение между частицами (атомами, ионами, молекулами), приводящее к их объединению в объеме одной фазы.

Коллоидный раствор — промежуточный между истинными растворами и взвесями. Размеры распределенных частиц лежат в интервале 10^{-5} — 10^{-7} см.

Колчеданы — минералы, содержащие серу, железо, а также медь, свинец и мышьяк.

Комплекс высокоспиновой — комплекс с таким же числом неспаренных электронов, каким характеризуется изолированный ион металла.

Комплекс низкоспиновой — комплекс, характеризующийся меньшим по сравнению с изолированным ионом металла числом неспаренных электронов.

Комплексный ион металла — система, состоящая из иона металла и определенной группы ионов или нейтральных молекул, связанных с ионом металла льюисовым кислотнo-основным взаимодействием.

Конденсация — переход вещества из газообразного (парообразного) состояния в жидкое или твердое (фазовый переход первого порядка).

Константа скорости — скорость реакции при концентрации реагентов, равной 1.

Концентрация — доля вещества (выраженная его массой, объемом или числом) в массе, объеме или молярном количестве смеси.

Координационная сфера — пространство, в котором располагается центральный ион (или атом) — комплексообразователь с окружающими его лигандами.

Координационное число — число соседних атомов или атомных групп, с которыми непосредственно связан центральный атом, т.е. комплексообразователь. В комплексных соединениях, содержащих монодентатные лиганды, координационное число комплексообразователя равно числу лигандов. В целом значения координационного числа находятся в интервале 1—12, но чаще всего встречаются 4 и 6.

Коррозия — разрушение металла вследствие физико-химического воздействия окружающей среды.

Кристаллизация — процесс образования кристаллов в растворе кристаллического вещества, а также из любой некристаллической или другой кристаллической фазы.

Купоросы — техническое название сульфатов некоторых тяжелых металлов ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Лантаноиды — совокупное название элементов с порядковыми номерами 58—71 (Ce — Lu).

Лиония- и лиата-ионы — сольватированные молекулами растворителя ионы водорода называются ионами лиония, а анионы, образующиеся при ионизации растворителя, — ионами лиата.

Лиотропное действие — влияние ионов на свойства растворителя, а также на скорость химических реакций и физико-химических процессов.

Лиотропные ряды — ряды ионов, располагающиеся последовательно по их способности влиять на свойства растворителя (например, влияние, заключающееся в усилении или ослаблении таких свойств, как вязкость, поверхностное натяжение, растворяющая способность), а также на скорость и полноту протекания химических реакций. Например, в ряду Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Pb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , Be^+ , Mg^+ , Cd^+ , Cr^+ , Ba^+ . Последовательность катионов соответствует уменьшению энергии гидратации.

Лиофильность и лиофобность — понятия, с помощью которых характеризуют способность веществ взаимодействовать с жидкой средой. Лиофильные вещества интенсивно взаимодействуют (растворяются) с данной жидкостью. Лиофильность по отношению к водной среде называется гидрофильностью. Лиофобные вещества плохо или вовсе не взаимодействуют с данной жидкостью (не набухают и не смачиваются).

Магнитное (ориентационное) квантовое число m — параметр, характеризующий ориентацию орбитали в пространстве.

Макроэлементы — химические элементы, которые в больших количествах необходимы для нормальной жизнедеятельности растений. К макроэлементам относятся азот, фосфор, сера, калий, магний, кальций, а также углерод, кислород и водород.

Масса (символ — m , единица — кг) — физическая величина, являющаяся мерой инерционных и гравитационных свойств вещества. Данное понятие используется во всех тех случаях, когда имеется в виду свойство вещества, характеризующее его инертность и способность создавать гравитационное поле. Массу определяют взвешиванием, поэтому результат взвешивания следует называть массой вещества, а не весом вещества.

Массовая доля растворенного вещества — безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора; выражается в % или в долях.

Массовое число — сумма протонов и нейтронов в ядре данного атома.

Межмолекулярное взаимодействие — 1) совокупность сил, обуславливающих взаимодействие между частицами, которые являются структурными единицами жидкого и твердого веществ. Благодаря межмолекулярному взаимодействию осуществляется переход веществ из газовой фазы в жидкую и т.д.; 2) взаимодействие одной электрически нейтральной молекулы с другой, обусловленное электромагнитными силами притяжения и отталкивания электронов и ядер первой молекулы с электронами и ядрами второй молекулы.

Металлическая связь — химическая связь, основанная на обобществлении валентных электронов, принадлежащих не двум, а практически всем атомам металла в кристалле.

Металлотермия — процесс восстановления одних металлов из их соединений другими более активными металлами.

Металлы — химические элементы, которые не относятся к неметаллам.

Микроэлементы — химические элементы, постоянно присутствующие в тканях и необходимые организму лишь в следовых количествах. Описано свыше 60 микроэлементов, из которых наиболее изучена роль меди, марганца, цинка, кобальта, железа, йода и лития.

Молекулярность реакции — общее число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте химической реакции. По этому признаку различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции с молекулярностью больше трех практически не встречаются. В простых реакциях молекулярность совпадает с порядком реакции, но в сложных реакциях — не совпадает.

Моль — количество вещества, содержащее такое же число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.), какое содержится в 0,012 кг атома ^{12}C , т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$.

Молярная масса — величина, равная отношению массы вещества к количеству вещества (г/моль). Численно совпадает с относительной молекулярной массой.

Молекулярная масса (относительная) — отношение средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Направленность связи — свойство ковалентной связи, обуславливающее пространственную структуру (геометрию) молекул.

Насыщенный раствор — система, в которой концентрация растворенного вещества равна максимально возможной в условиях динамического равновесия между раствором и избытком растворенного вещества.

Насыщаемость связи — способность атомов образовывать строго определенное число ковалентных связей.

Нейтрон — электронейтральная элементарная частица с массой, несколько превышающей (на 0,14 %) массу протона. Является составной частью атомных ядер.

Неметаллы — благородные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), галогены (F, Cl, Br, I, At), халькогены (O, S, Se, Te), а также H, B, C, Si, N, P, As.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором растворенного вещества содержится меньше, чем в насыщенном.

Нитраты неорганические — соли азотной кислоты.

Нитриды — соединения азота с менее электроотрицательными элементами.

Нуклеофил — любой атом или группа атомов, которые могут быть донорами электронной пары.

Нуклид — вид атомных ядер, отвечающих определенным числам протонов и нейтронов.

Нуклоны — общее название протонов и нейтронов.

Окисление — процесс отдачи электронов.

Окислитель — вещество, принимая электрон, восстанавливается в химической реакции, будучи причиной окисления другого вещества.

Оксиды — соединения, состоящие из атомов двух элементов, один из которых кислород в степени окисления –2.

Оксиды амфотерные — оксиды, проявляющие свойства как основных, так и кислотных оксидов.

Оксиды кислотные — оксиды, которым соответствуют кислоты.

Оксиды основные — оксиды, которым соответствуют основания.

Октет электронный — внешняя электронная оболочка благородного газа, соответствующая конфигурации ns^2np^6 .

Олеумы — растворы SO_3 в безводной серной кислоте.

Орбиталь — см. Атомная орбиталь.

Орбитальное квантовое число l — параметр, определяющий форму атомной орбитали. Может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$.

Основание по Аррениусу — это электролит, при диссоциации высвобождающий ионы OH^- ; по Бренстеду — Лоури — любое вещество, способное быть акцептором ионов H^+ ; по Льюису — вещество, являющееся донором электронной пары.

Парамагнитное вещество — вещество, молекулы которых содержат неспаренные электроны и поэтому способны намагничиваться во внешнем магнитном поле так, что собственные магнитные моменты их атомов (ионов) ориентируются преимущественно в направлении поля.

Период — горизонтальный ряд элементов в периодической системе, в котором имеет место закономерное изменение свойств элементов от типично металлических до типично неметаллических.

Периодическая система элементов — графическое выражение периодического закона; естественная классификация химических элементов, основанная на закономерных изменениях свойств элементов от величины заряда их атомов.

Периодический закон — свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра.

Пирометаллургия — восстановление металлов при высоких температурах.

Подоболочка — совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел.

Подуровни энергии — энергия электронов, относящихся к данной подоболочке.

Полидентатный лиганд — лиганд, координированный через два или несколько донорных центров. Например, у бидентатного лиганда число координационных центров равно двум.

Полиморфизм — свойство простых и сложных веществ существовать в нескольких кристаллических формах.

Поляризуемость связи — перераспределение электронной плотности в молекуле под влиянием внешнего воздействия.

Полярность связи — несимметричное распределение электронной плотности между атомами в молекуле.

Порядок реакции (символы — ν , α , β , безразмерная величина) — сумма показателей степеней концентрации веществ в уравнении действующих масс. Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации и может иметь нулевое, дробное и целочисленное значения. Если при многостадийном процессе уравнение реакции отражает лишь исходное и конечное состояния системы, не раскрывая механизма процесса, то порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью.

Принцип Ле Шателье — если на систему в состоянии равновесия оказывается воздействие, то положение равновесия смещается в том направлении, которое сводит к минимуму влияние внешнего воздействия.

Принцип Паули (запрет Паули) — утверждение, что в атоме не может быть двух электронов, состояние которых определяется одинаковой комбинацией всех четырех квантовых чисел. Из этого следует, что на любой орбитали не может быть более двух электронов: при одинаковых значениях n , l и m_l спиновые квантовые числа их всегда будут разные ($s_1 = +1/2$; $s_2 = -1/2$).

Протон — положительно заряженная элементарная частица, образующаяся при отрыве электрона от атома водорода, т.е. представляющая собой ядро самого легкого элемента — водорода — и являющаяся составной частью всех атомных ядер. Число протонов в ядрах атомов равно порядковому номеру данного элемента.

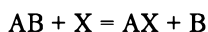
Равновесие — состояние системы, при котором ее параметры неизменны во времени.

Радикал — частица с нечетным числом электронов.

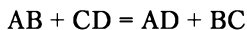
Раствор — однородная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов.

Растворимость — способность вещества растворяться в данном растворителе с образованием насыщенного при данной температуре раствора.

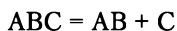
Реакция замещения — атом одного элемента замещает атом другого в молекуле сложного вещества, что в общем виде можно представить как



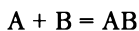
Реакция обмена — реагирующие молекулы обмениваются составными компонентами:



Реакция разложения — из одного сложного вещества образуется несколько менее сложных:



Реакция соединения — из нескольких простых веществ образуется одно сложное:



Исходные вещества могут быть не только простые, но и сложные. В этом случае образуется более сложное вещество по сравнению с исходным. Пример:



Связь химическая — совокупность сил и различных видов взаимодействия между атомами, благодаря чему становится возможным существование двух и многоатомных молекул, ионов, радикалов и др.: **пи-связь** (π -связь) — ковалентная связь, формирующаяся при боковом перекрывании негибридизованных p -орбиталей по обе стороны от линии, связывающей центры соединяющихся атомов; **сигма-**

связь (σ-связь) — ковалентная связь, образующаяся при перекрывании орбиталей вдоль линии, связывающей центры соединяющихся атомов.

Семейство элементов — совокупность элементов, в атомах которых заселение орбиталей наружных электронных оболочек осуществляется по одинаковому принципу. В соответствии с этим различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-семейства элементов.

Соли — продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл (или ОН-групп в основании на кислотный остаток).

Спиновое квантовое число s — параметр, характеризующий угловой момент импульса электрона.

Сплав — система, образующаяся при кристаллизации расплавленной смеси металлов.

Сродство к электрону — энергия, которая выделяется при присоединении электрона к изолированному атому (или иону).

Стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^\circ$ — изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моля соединения, находящегося в стандартном состоянии, из простых веществ, каждое из которых также находится в стандартном состоянии.

Стандартная энтропия S_{298}° — энтропия вещества, отнесенная к стандартным условиям.

Степень окисления (состояние окисления) — условный электрический заряд, приписываемый атому в молекуле или ионе на основании совокупности формальных правил, условно допускающих, что молекулы состоят только из ионов.

Стехиометрия реакции — соотношение между количествами вступивших в реакцию реагентов и образующихся продуктов.

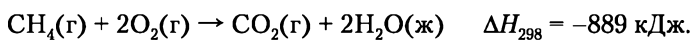
Сублимация — фазовый переход вещества из твердого состояния в газообразное минуя жидкое состояние. Обратный процесс — конденсация вещества из газообразного состояния непосредственно в твердое — называется десублимацией.

Тепловой эффект процесса — теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней процесса, при условии что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура остается постоянной. При постоянном объеме тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы ΔU , при постоянном давлении — изменению энтальпии ΔH . В термодинамической системе знаков тепловой эффект может принимать значения $-\Delta H$ и $+\Delta H$ при выделении теплоты или ее поглощении соответственно.

Термодинамическая система — произвольно выбранная часть пространства, содержащая одно или несколько веществ. От окружающей (внешней) среды система отделена реальной или воображаемой оболочкой (поверхностью раздела).

Термодинамическое равновесие — состояние термодинамической системы, которое не изменяется во времени и не предполагает внесения в данную систему другого вещества или изменения ее энергии.

Термодинамическое уравнение — уравнение химической реакции между целым числом молей реагентов, где указаны состояния реагентов, температура изменения и тепловой эффект:



Условия нормальные — состояние газообразного вещества при давлении в 1 атм (101 325 Па) и температуре 273,15 К, или 0°С. В этом случае 1 моль идеального газа будет занимать объем 22,414 л.

Устойчивость комплекса в растворе — способность внутренней координационной сферы противодействовать распаду под влиянием молекул растворителя, кислот, оснований, лигандов и других реагентов. Различают кинетическую и термодинамическую устойчивость в растворе.

Физическое превращение — фазовое превращение, происходящее без изменения качественного и количественного состава вещества (например, плавление, кипение, кристаллизация и т.д.).

Формула — совокупность символов, отражающая точное общее определение какого-либо правила, состав, отношение, закон и т.п., приложимая к определенных условиях ко всем частным случаям.

Формульная единица — реально существующие частицы — атомы, молекулы, кристаллические соединения (KCl , $NaNO_3$ и т.д.), из которых состоит данное вещество.

Формульная масса — совокупность масс всех атомов, перечисленных в конкретной химической формуле. Например, формульная масса H_2SO_4 — 98 а.е.м. — это сумма масс двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Формульная масса совпадает с молекулярной массой, если формула вещества является его молекулярной формулой.

Халькогены — совокупное название элементов 16-й группы, в которую входят кислород, сера, селен, теллур и полоний.

Химическая коррозия — взаимодействие металла с химически активными веществами, содержащимися в природных и технологических средах.

Химическое равновесие — состояние системы, в которой скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Цепные реакции — цепь последовательных превращений исходных веществ, когда в каждом элементарном акте возникает активная частица (например, радикал), способствующая образованию следующей аналогичной частицы во втором акте процесса и т.д., что приводит к продуктам реакции.

Щелочи — гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов.

Щелочные металлы — общее название элементов 1-й группы, в которую входят литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций.

Экзотермические реакции — химические реакции, протекающие с выделением теплоты.

Электролиз — совокупность реакций, происходящих в растворах или расплавах электролитов при прохождении через них электрического тока.

Электролит — вещество, проводящее в водных растворах или расплавах электрический ток.

Электрометаллургия — катодное восстановление металлов из растворов или расплавов их солей.

Электрон — элементарная отрицательно заряженная частица, характеризующаяся зарядом $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл и массой $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, что составляет $1/1835,5$ массы самого легкого элемента — водорода.

Электронная конфигурация — распределение электронов по орбиталям.

Электроотрицательность — относительная способность атомов элемента притягивать электроны, участвующие в образовании химической связи.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла под воздействием водных растворов химически активных соединений.

Электрофил — любая частица (или фрагмент молекулы), характеризующаяся наличием свободной орбитали (или пониженной электронной плотностью) и способная акцептировать электронную пару атома-партнера для образования ковалентной связи.

Элиминирование — процесс, в ходе которого от исходной молекулы отщепляется группа атомов.

Эндотермические реакции — реакции, протекающие с поглощением теплоты.

Энергия связи — энергия, необходимая для разрыва химической связи.

Ядро — положительно заряженная частица, в которой практически сосредоточена вся масса атома. Заряд ядра атома элемента равен его порядковому номеру.

Рекомендуемая литература

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — 6-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2005. — 743 с.
2. *Беликов, В. Г.* Фармацевтическая химия / В. Г. Беликов. — Пятигорск : Пятигорская ГФА, 2003. — 720 с.
3. Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность : в 2 т. Т. 1 : пер. с англ. / И. Бертини [и др.]. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 456 с.
4. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практич. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 236 с.
5. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : учебник для академического бакалавриата : в 2 т. / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — Т. 1. — 364 с. ; Т. 2. — 380 с.
6. Неорганическая химия = Inorganic Chemistry : в 2 т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. М. Г. Розовой [и др.] ; под ред. В. П. Зломанова. — М. : Мир, 2009. — 679 с.
7. Неорганическая химия = Inorganic Chemistry : в 2 т. Т. 2 / Д. Шрайвер, П. Эткинс ; пер. с англ. А. И. Жирова [и др.] ; под ред. В. П. Зломанова. — М. : Мир, 2009. — 486 с.
8. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016. — 215 с.
9. *Скальный, А. В.* Биоэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. — М. : ОНИКС 21 век ; Мир, 2004. — 272 с.
10. *Слесарев, В. И.* Химия. Основы химии живого : учебник для вузов / В. И. Слесарев. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб. : Химиздат, 2001. — 768 с.
11. *Угай, Я. А.* Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2000. — 527с.
12. *Харитонов, Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ : учебник для вузов / Ю. Я. Харитонов. — М. : Высшая школа, 2001. — 615 с.
13. *Nelson, P. G.* Introduction to inorganic chemistry. Key ideas and their experimental basis / P. G. Nelson. — 2011. — 437 p.
14. Журнал «Неорганические материалы».
15. European Journal of Inorganic Chemistry.
16. Journal of Inorganic Chemistry.

Новые издания по дисциплине «Химия элементов» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

2. Бекман, И. Н. Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия : в 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
4. Князев, Д. А. Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смари́гин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
5. Князев, Д. А. Неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник для академического бакалавриата / Д. А. Князев, С. Н. Смари́гин. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
6. Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
7. Общая и неорганическая химия для медиков и фармацевтов : учебник и практикум для вузов / В. В. Негребецкий [и др.] ; под общ. ред. В. В. Негребецкого, И. Ю. Белавина, В. П. Сергеевой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
8. Общая и неорганическая химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. С. Бабкина [и др.] ; под ред. С. С. Бабкиной, Л. Д. Томиной. — М. : Издательство Юрайт, 2015.
9. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
10. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
11. Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова, О. В. Нестеровой. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
12. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
13. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
14. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия *s*-, *d*- и *f*-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
15. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия *p*-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
16. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
17. Смари́гин, С. Н. Неорганическая химия. Практикум : учеб.-практ. пособие для академического бакалавриата / С. Н. Смари́гин, Н. Л. Багнавец, И. В. Дайдакова ; под ред. С. Н. Смари́гина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
18. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2016.
19. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

20. *Хаханина, Т. И.* Неорганическая химия : учеб. пособие / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

21. *Хаханина, Т. И.* Неорганическая химия : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2016.