

В. В. Болтromeюк

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ПОСОБИЕ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ
К ЦЕНТРАЛИЗОВАННОМУ
ТЕСТИРОВАНИЮ



ТетраСистемс

В. В. Болтromeюк

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Пособие для подготовки
к централизованному тестированию**

Минск
«Тетралит»

УДК 546(075.3/.4)

ББК 24.1я721

Б79

А в т о р

кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой общей
и биоорганической химии Гродненского государственного
медицинского университета *В. В. Болтроеюк*

Р е ц е н з е н т

кандидат химических наук, доцент кафедры биоорганической химии
Белорусского государственного медицинского университета
В. В. Пинчук

Болтроеюк, В. В.

Б79 Неорганическая химия : пособие для подготовки к центра-
лизованному тестированию / В. В. Болтроеюк. — Минск : Тет-
ралит, 2019. — 288 с.

ISBN 978-985-7171-24-8.

Пособие предназначено для углубленного изучения школьного курса
химии и подготовки к централизованному тестированию. Может быть ис-
пользовано при изучении химии в общеобразовательных школах, в специа-
лизированных классах лицеев и гимназий.

Для абитуриентов, школьников, учителей и репетиторов.

УДК 546(075.3/.4)

ББК 24.1я721

ISBN 978-985-7171-24-8

© Болтроеюк В. В., 2013

© Оформление. ЧИУП «Тетралит», 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

В пособии изложены основные химические свойства неорганических соединений, входящих в «Программу по химии для поступающих в высшие учебные заведения Республики Беларусь».

Особое внимание уделяется классификации неорганических соединений и общим химическим свойствам четырех важнейших классов — оксидам, основаниям, кислотам и солям. В дальнейшем на базе этого материала рассматриваются химические свойства аналогичных индивидуальных соединений, образованных конкретными элементами, с учетом их специфических свойств. Кроме того, дана как общая характеристика металлов и неметаллов, так и характеристика важнейших групп этих элементов, а также рассмотрены свойства отдельных химических элементов и образующих ими простых веществ.

При изложении материала автор старался не выходить за рамки курса средней школы.

Свойства элементов (значения валентности, степени окисления, формы и свойства их важнейших соединений) рассматриваются в тесной взаимосвязи с электронным строением атомов этих элементов.

Описание химических реакций дается с учетом анализа их характера, условий и среды протекания. Для многих сложных многостадийных процессов наряду с суммарным уравнением предложены вероятный механизм их осуществления.

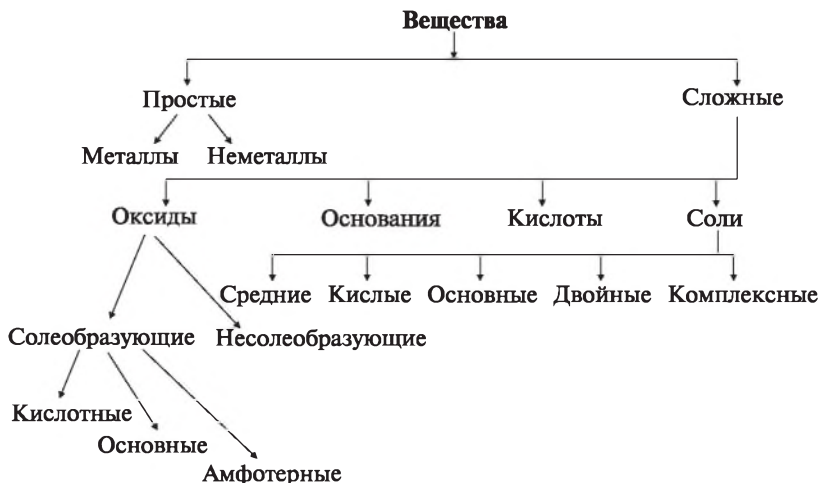
В пособии приведены основные методы получения (как в лабораторных, так и в промышленных условиях) рассматриваемых соединений, а также важнейшие направления их применения.

Основная цель пособия — систематизировать и обобщить знания по неорганической химии в процессе подготовки к вступительному экзамену.

Автор будет весьма признателен всем, кто в той или иной форме выскажет свои критические замечания и советы, которые помогут улучшить пособие.

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исторически сложившаяся по мере развития химии на протяжении нескольких последних столетий первичная классификация неорганических соединений является несовершенной, далеко не полной и выглядит следующим образом:



Простых веществ существует сравнительно немного (их с учетом аллотропных модификаций насчитывается около 400). Гораздо более многочисленную группу составляют сложные вещества, среди которых выделяют четыре важнейших класса: оксиды, основания, кислоты, соли.

Однако в данной классификации отсутствуют многочисленные сложные бинарные вещества, молекулы которых образованы атомами двух элементов. К ним относятся, например, соединения металлов с такими неметаллами, как водород, азот, углерод, фосфор, кремний (гидриды, нитриды, карбиды, фосфиды, силици-

ды), соединения неметаллов с другими неметаллами (NH_3 , CH_4 , CS_2 , PCl_3 и др.).

Мы не будем детально рассматривать свойства этих веществ (за исключением NH_3 , H_2O), так как они не входят в программу по химии для средней школы, а опишем лишь соединения, представленные в нашей схеме.

ОКСИДЫ

Оксидами называются сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов двух элементов, причем одним из них обязательно является кислород в степени окисления -2 . В связи с этим общую формулу оксидов можно представить как $R_2^+ \overset{+x}{O} \overset{-2}{O}_x^-$, где R – химический элемент, $+x$ – его степень окисления.

Оксиды в первую очередь делятся на *солеобразующие* и *несолеобразующие*. Первые в ходе химических реакций с основаниями и кислотами способны образовывать соли, а вторые – нет. Несолеобразующие оксиды называются *безразличными* (или *индифферентными*). Примером таких оксидов могут служить N_2O , SiO , NO , CO и др.

Солеобразующие оксиды составляют большинство и делятся в свою очередь на *кислотные*, *основные* и *амфотерные*.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

Оксиды, образованные неметаллами при обычных условиях, могут быть твердыми (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_3 , P_2O_5 , N_2O_5), жидкими (SO_3 , N_2O_4 , Cl_2O_7 , Br_2O), газообразными (CO_2 , SO_2 , N_2O , Cl_2O , NO) соединениями. Оксиды, образованные металлами, как правило, являются твердыми веществами, хотя некоторые из них могут находиться и в жидком агрегатном состоянии (Mn_2O_7).

Оксиды имеют различную окраску. Например, Cl_2O – желто-коричневого, CaO – белого, MnO_2 – черного, Cr_2O_3 – темно-зеленого цвета.

Твердые оксиды могут иметь ионную (Na_2O , CuO , CaO), молекулярную (N_2O_5 , P_2O_5), атомную (SiO_2) кристаллические решетки.

Кислотные оксиды, а также основные оксиды, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные металлы, растворяются в H_2O с образованием новых химических соединений – *гидра-*

тов оксидов или *гидроксидов*. При этом гидроксиды, образованные кислотными оксидами, называются кислотами, а гидроксиды, образованные основными оксидами, — основаниями.

Большинство основных оксидов, амфотерные оксиды, а также некоторые кислотные оксиды (SiO_2) не растворяются в H_2O и с ней не взаимодействуют. В этом случае соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем.

Газообразные несолеобразующие оксиды (CO , NO , N_2O), растворяясь в H_2O , не вступают с ней в химическое взаимодействие.

НАЗВАНИЯ ОКСИДОВ

Существуют два способа образования названий оксидов по международной номенклатуре:

- 1) из слова оксид и названия элемента в родительном падеже;
- 2) из названия элемента в именительном падеже и слова оксид.

Если элемент способен образовывать несколько видов оксидов, то после названия элемента в скобках указывают римской цифрой численное значение степени его окисления в оксиде. Например:

$\overset{+2}{\text{Fe}}\text{O}$ — оксид железа(II) или железо(II)-оксид;

$\overset{+3}{\text{Fe}}_2\text{O}_3$ — оксид железа(III) или железо(III)-оксид;

$\overset{+3}{\text{Al}}_2\text{O}_3$ — оксид алюминия или алюминий-оксид;

$\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_2$ — оксид углерода(IV) или углерод(IV)-оксид.

Многие оксиды имеют исторически сложившиеся тривиальные названия, которые до сих пор применяются на практике, например:

CO_2 — углекислый газ;

CO — угарный газ;

N_2O — веселящий газ;

CaO — негашеная известь;

H_2O — вода;

SiO_2 — кремнезем.

Кислотные оксиды можно рассматривать как продукты, образующиеся после отщепления молекул воды от соответствующих им кислот, поэтому их иногда называют *ангидридами кислот* («ан» — отнятие, «гидро» — вода). Например:

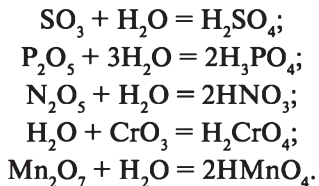
N_2O_5 — азотный ангидрид, или ангидрид азотной кислоты;

P_2O_5 — фосфорный ангидрид, или ангидрид фосфорной кислоты;

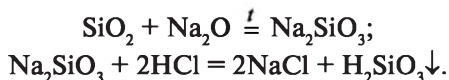
SO_3 — серный ангидрид, или ангидрид серной кислоты.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТНЫХ ОКСИДОВ

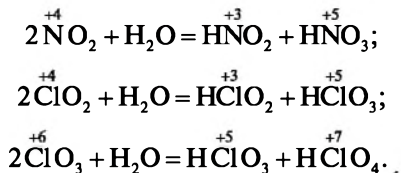
Кислотные оксиды образованы атомами неметаллов в любой положительной степени окисления или атомами металлов, находящихся в своей высшей степени окисления: от «+5» до «+7» ($\overset{+6}{\text{Cr}}\text{O}_3$, $\overset{+7}{\text{Mn}}_2\text{O}_7$, $\overset{+5}{\text{V}}_2\text{O}_5$ и др.). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, большинство из которых могут быть получены при взаимодействии этих оксидов с H_2O :



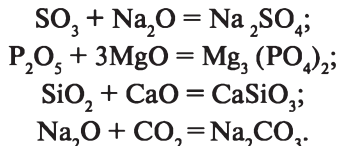
Существуют оксиды (например, SiO_2), которые с H_2O не реагируют. В этом случае соответствующую им кислоту получают косвенным путем:



Оксиды, в которых атомы неметалла находятся в неустойчивой, нехарактерной им промежуточной степени окисления, при взаимодействии с H_2O в результате реакции диспропорционирования могут образовать одновременно две кислоты:



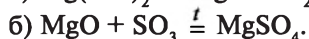
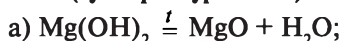
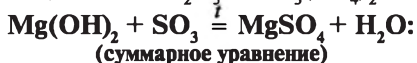
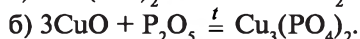
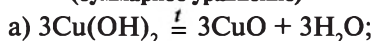
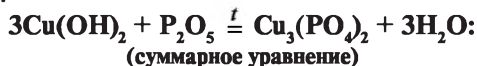
Кислотные оксиды при нагревании реагируют с основными оксидами с образованием солей соответствующих им кислот:



Кислотные оксиды взаимодействуют с гидроксидами металлов, или основаниями, образуя соль и H_2O . С твердыми (нераствори-

мыми) основаниями реакция идет при нагревании и, как правило, в два этапа:

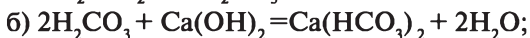
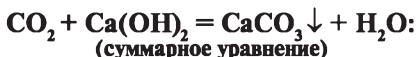
- а) основание \xrightarrow{t} оксид металла + H_2O ;
 б) оксид металла + кислотный оксид \xrightarrow{t} соль.
 Например:



С растворами щелочей кислотные оксиды реагируют уже при нормальных условиях также в несколько этапов, но по другому механизму:

- а) кислотный оксид + $H_2O \rightarrow$ кислота;
 б) кислота + щелочь \rightarrow соль + H_2O .

Если образуется многоосновная кислота, то со щелочью она будет реагировать ступенчато: вначале с образованием кислой соли, а затем — средней. Например:



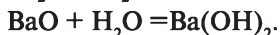
При этом в зависимости от молярного соотношения исходных веществ может получаться только кислая соль, смесь средней и кислой солей (если щелочь взять в недостатке) или только средняя соль.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ОКСИДОВ

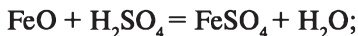
Основные оксиды образованы металлами. К ним относятся все оксиды, в которых металлы проявляют степень окисления +1 (Na_2O , K_2O , Cu_2O , Ag_2O), большинство оксидов, в которых металлы проявляют степень окисления +2 (CaO , BaO , FeO , CuO , NiO), некоторые оксиды, где металлы проявляют степень окисления +3 (Sc_2O_3 , Bi_2O_3).

Основным оксидам соответствуют гидроксиды, которые называются основаниями.

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов образуют растворимые гидроксиды при непосредственном взаимодействии с H_2O :

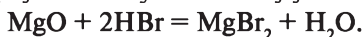
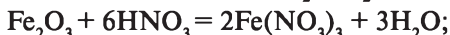
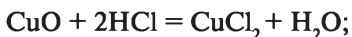


Оксиды, образованные другими металлами, с H_2O не реагируют, а соответствующие им нерастворимые основания получают косвенным путем:



Основные оксиды при нагревании реагируют с кислотными оксидами (уравнения реакций см. с. 8).

Основные оксиды реагируют с кислотами, образуя соль и H_2O :



Данные реакции являются гетерогенными и протекают на поверхности твердого оксида, поэтому получившаяся соль должна быть растворима в жидкой фазе, так как в противном случае реакции могут не пройти до конца из-за образовавшегося на поверхности оксида плотного осадка нерастворимой соли, затрудняющего доступ кислоты к оксиду металла (рис. 1).

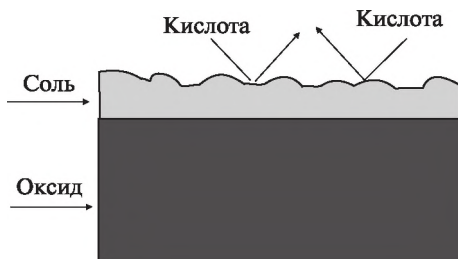
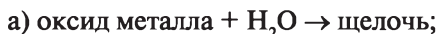


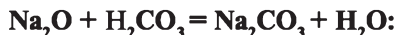
Рис. 1. Образование пленки из нерастворимой соли на поверхности оксида при его взаимодействии с кислотой

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с разбавленными растворами кислот могут реагировать в две стадии:

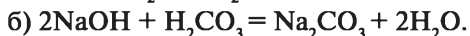


б) щелочь + кислота → соль + H₂O.

Например:

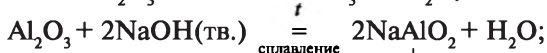
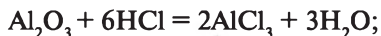


(суммарное уравнение)

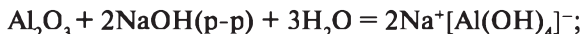


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМФОТЕРНЫХ ОКСИДОВ

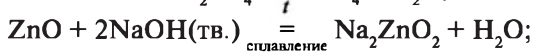
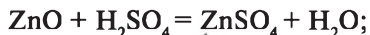
Амфотерные оксиды, как и основные, образованы металлами. К ним относятся большинство оксидов, в которых металлы проявляют степень окисления +3 или +4 (Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, PbO₂, SnO₂, MnO₂), и немногие оксиды, в которых металлы проявляют степень окисления +2 (BeO, ZnO, PbO, SnO). Они обладают свойствами как основных, так и кислотных оксидов, т. е. взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями (главным образом с наиболее активными, т. е. со щелочами). Покажем это на примере Al₂O₃ и ZnO.



↓
метаалюминат натрия – соль
метаалюминиевой кислоты
HAlO₂, соответствующей Al₂O₃



↓
растворимое комплексное
соединение тетрагидроксо-
алюминат натрия



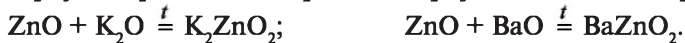
↓
цинкат натрия – соль цинковой
кислоты H₂ZnO₂,
соответствующей ZnO



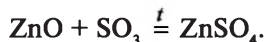
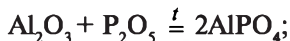
↓
растворимое комплексное
соединение тетрагидроксоцинкат
натрия

В отличие от кислотных, амфотерные оксиды с водой не реагируют. Соответствующие им гидроксиды получают косвенным путем.

Проявляя свойства кислотных оксидов, амфотерные оксиды при сплавлении реагируют с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов:

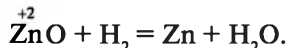
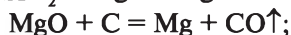
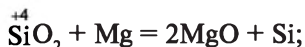
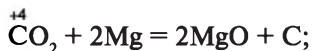


Как и основные, амфотерные оксиды реагируют при нагревании с кислотными оксидами, образуя соли соответствующих им кислот, например:

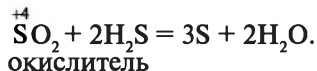
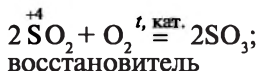
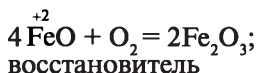


ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

Оксиды, независимо от своей принадлежности к той или иной группе, могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях. Если атомы элемента, образующего оксид, находятся в нем в своей высшей степени окисления, то такой оксид будет выступать только в роли окислителя:

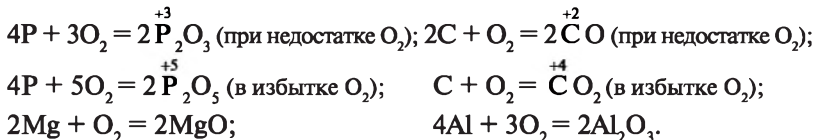


Если же атомы элемента, образующего оксид, находятся в промежуточной степени окисления, то такой оксид будет проявлять окислительно-восстановительную двойственность:



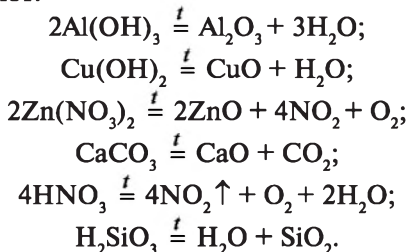
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ

Оксиды большинства элементов можно получить при непосредственном взаимодействии с O_2 образуемых ими простых веществ:

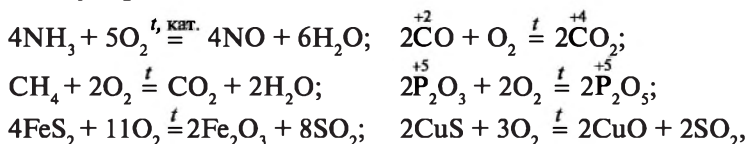


Исключение составляют только оксиды галогенов и азота (кроме NO).

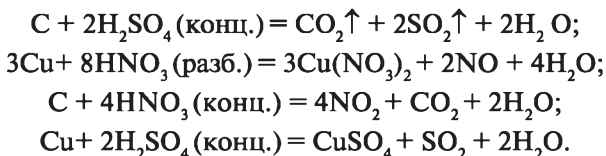
Оксиды практически всех элементов можно получить при разложении сложных кислородосодержащих соединений: оснований, солей, кислот:



Оксиды многих элементов образуются в результате реакций горения сложных неорганических и органических соединений, обжига сульфидов:

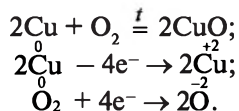


действия кислот окислителей (H_2SO_4 (конц.), HNO_3) на металлы и неметаллы:



ПЕРОКСИДЫ И НАДПЕРОКСИДЫ

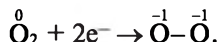
При взаимодействии с металлами молекула O_2 , выступая в роли окислителя, как правило, присоединяет к себе четыре электрона:



В узлах кристаллической решетки образующихся при этом оксидов находятся ионы Me^{n+} и O^{2-} .

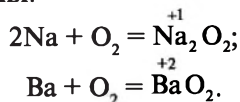
Однако в реакциях с наиболее активными металлами молекула O_2 может присоединять к себе только два или даже один электрон.

Присоединяя два электрона, молекула O_2 превращается в пероксид-ион O_2^{2-} , в котором атомы кислорода имеют отрицательную степень окисления -1 и связаны между собой одной двух-электронной ковалентной связью:



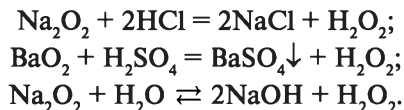
Эти ионы совместно с ионами металлов входят в состав кристаллической решетки так называемых пероксидов.

Пероксиды образуются при взаимодействии с O_2 щелочных металлов (Na, K) и бария:



Пероксиды металлов не относятся к классу оксидов, их можно рассматривать как соли очень слабой кислоты — пероксида водорода H_2O_2 .

Доказательством тому служит тот факт, что пероксид или перекись водорода образуется при действии на пероксиды металлов разбавленных кислот (соляной, серной) и воды:

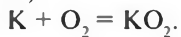


(В последнем случае реакция является обратимой.)

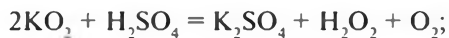
В данных реакциях более сильные кислоты вытесняют слабую кислоту H_2O_2 из ее солей.

Присоединение 1 электрона к молекуле O_2 вызывает образование иона $O_2^{\cdot -}$. Его производные называются надпероксидами.

Они образуются при взаимодействии с O_2 наиболее активных щелочных металлов (K, Rb, Cs):



Надпероксиды являются сильными окислителями и разлагаются H_2O и кислотами с выделением O_2 и пероксида водорода:



ОСНОВАНИЯ

Гидроксидами металлов, или основаниями, называются сложные вещества, образованные ионами металлов Me^{n+} и связанными с ними гидроксид-ионами OH^- .

КЛАССИФИКАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

В чистом виде все основания являются мылкими на ощупь, твердыми веществами немолекулярной структуры. Их состав обычно выражается с помощью формульных единиц, которые показывают, сколько гидроксильных ионов OH^- приходится в кристаллической решетке вещества на один ион металла. Следовательно, состав оснований можно записать общей формулой $Me^{n+}(OH^-)_n$, где n – число ионов OH^- и в то же время величина степени окисления металла.

Основания, для которых $n = 1$, называются *однокислотными* ($Na^{+1}OH$, $K^{+1}OH$, $Li^{+1}OH$), а основания, для которых $n > 1$, называются *многокислотными* ($Ca^{2+}(OH)_2$, $Cu^{2+}(OH)_2$, $Fe^{3+}(OH)_3$).

К основаниям относится также гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$, образующийся при растворении NH_3 в воде (в учебной литературе часто встречается его устаревшее название и формула: гидроксид аммония NH_4OH).

По отношению к воде основания делятся на две группы: *растворимые* и *нерастворимые*. Растворимые основания называются *щелочами*. Они образованы в основном щелочными и щелочно-земельными металлами ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Щелочью является и гидрат аммиака $NH_3 \cdot H_2O$.

Основания являются электролитами и в процессе растворения распадаются на образующие их ионы.

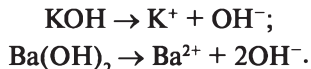
В связи с этим с точки зрения теории электролитической диссоциации можно дать и такое определение оснований.

Основания — это электролиты, которые при диссоциации в качестве отрицательно заряженных ионов образуют только гидроксильные ионы OH^- .

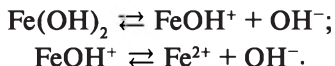
Как электролиты, основания делятся на две группы: *сильные* и *слабые*.

Сильными электролитами являются все щелочи (кроме $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В водном растворе они существуют в виде ионов Me^{n+} и OH^- . Уравнение электролитической диссоциации для них записывается следующим образом:

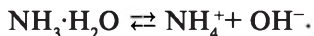


Нерастворимые основания являются слабыми электролитами и в водном растворе диссоциируют незначительно и обратимо:



Многокислотные основания при этом диссоциируют ступенчато, причем на каждой последующей стадии диссоциация протекает намного хуже, чем на предыдущей.

Для гидрата аммиака уравнение электролитической диссоциации выглядит так:



В растворах щелочей концентрация гидроксильных ионов достаточно высока, поэтому эти растворы изменяют окраску кислотно-основных индикаторов. Так, индикатор лакмус в растворах щелочей окрашивается в синий цвет, фенолфталеин — в малиновый, а метиловый оранжевый — в желтый.

Растворы щелочей при попадании на кожу вызывают химические ожоги, разъедают текстильные ткани.

Кроме того, различают амфотерные основания, образованные теми же ионами металлов, что и амфотерные оксиды: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и т. д., которые при диссоциации образуют одновременно и катионы H^+ , и анионы OH^- .

В этих соединениях прочность химических связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{Me}-\text{O}$ примерно одинакова, поэтому они могут диссоциировать как с образованием ионов H^+ (по типу кислоты):



так и с образованием гидроксильных ионов OH^- (по типу основания):



Амфотерные гидроксиды нерастворимы в H_2O и являются слабыми электролитами.

НОМЕНКЛАТУРА ОСНОВАНИЙ

Существует два способа образования названий оснований по химической номенклатуре:

1) из слова гидроксид и названия элемента в родительном падеже;

2) из названия элемента в именительном падеже и слова гидроксид.

Если элемент способен образовывать несколько оснований, то после названия элемента в скобках указывают римской цифрой численное значение степени его окисления в основании, например:

$\text{Fe}^{+2}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа(II) или железо(II)-гидроксид;

$\text{Fe}^{+3}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа(III) или железо(III)-гидроксид;

KOH – гидроксид калия или калий-гидроксид.

Некоторые основания имеют исторически сложившиеся тривиальные или оригинальные названия (не отражающие их состава), которые до сих пор применяются на практике, например:

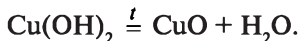
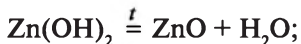
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеная известь;

NaOH – едкий натр;

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – нашатырный спирт.

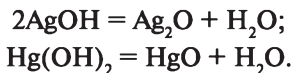
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

Нерастворимые основания являются нестойкими соединениями и при нагревании разлагаются на оксид металла и H_2O , не образуя расплава:



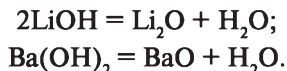
Для некоторых из них эта реакция медленно протекает уже при обычных условиях в процессе хранения.

Существует ряд оснований ($\text{Cu}^{\text{+1}}\text{OH}$, $\text{Ag}^{\text{+1}}\text{OH}$, $\text{Hg}^{\text{+2}}(\text{OH})_2$ и др.), которые сразу же необратимо разлагаются на воду и оксид металла в момент их образования:

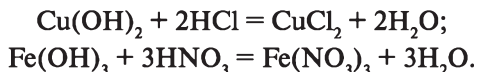


Такие гидроксиды не удается выделить в чистом виде. Они высаждаются обычно в виде гидратов оксидов $\text{Me}_2\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллические решетки щелочей являются гораздо более устойчивыми. Все они (кроме $\text{Ca}(\text{OH})_2$) при нагревании образуют расплавы. Особенно устойчивыми являются основания, образованные щелочными металлами (кроме LiOH). При сильном нагревании они из расплава могут переходить в газовую фазу, не теряя при этом воду и находясь в ней уже в виде отдельных молекул: NaOH , KOH . Остальные щелочи при повышении температуры расплава разлагаются на оксид металла и H_2O :



Важным свойством оснований является их взаимодействие с кислотами с образованием соли и H_2O . Нерастворимые в H_2O основания реагируют главным образом с теми кислотами, которые образуют с ними растворимые соли:



В противном случае реакция может до конца не пройти из-за образующегося плотного осадка соли, который покрывает собой поверхность гидроксида (см. рис. 1).

Растворы же щелочей реагируют со всеми кислотами независимо от того, какая получается соль (растворимая или нет), так как в этом случае реакция является гомогенной, протекает во всем объеме системы и образующийся осадок не мешает ее осуществлению, потому что оседает на дне сосуда (рис. 2).

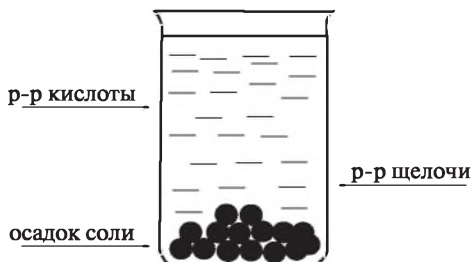
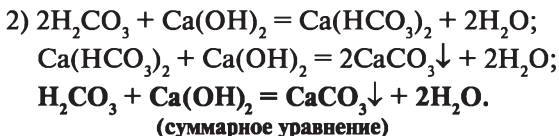
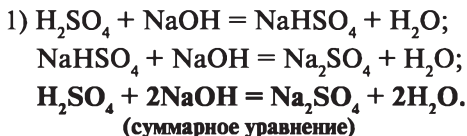


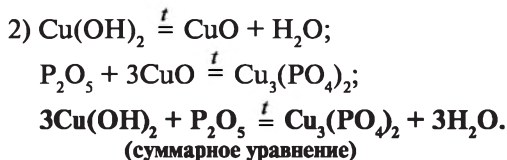
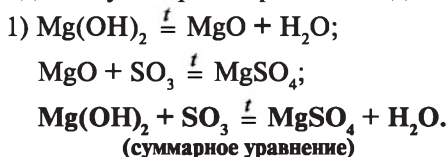
Рис. 2. Схема образования осадка при протекании гомогенной реакции

С многоосновными кислотами растворы щелочей взаимодействуют ступенчато:

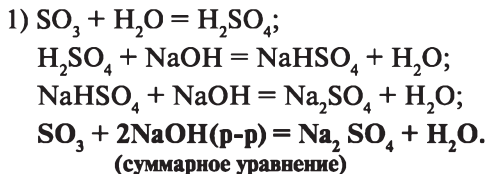


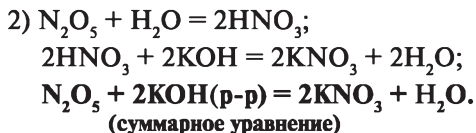
При этом в зависимости от молярного соотношения исходных веществ может получаться только кислая соль, смесь средней и кислой солей (если кислота взята в избытке) или только средняя соль.

Основания реагируют с кислотными оксидами, образуя соль и H_2O . Твердые (нерастворимые) основания с кислотными оксидами взаимодействуют при нагревании в две стадии:

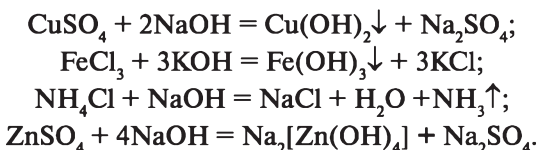


Растворы же щелочей с кислотными оксидами (кроме SiO_2) реагируют уже при обычных условиях тоже в несколько стадий, но по другому механизму:

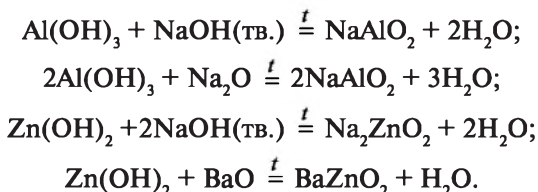




Растворы щелочей взаимодействуют с растворами солей. Это ионообменные реакции. Они должны быть необратимыми. Для этого необходимо, чтобы один из продуктов реакции удалялся из ее сферы в виде осадка или газа либо являлся комплексным соединением или слабым электролитом:

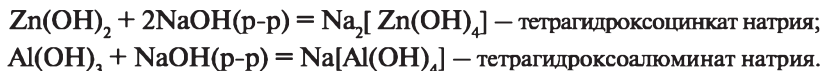


Амфотерные основания, обладая слабовыраженными кислотными свойствами, могут реагировать не только с кислотами, но и со щелочами, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов:



Отметим, что данные реакции протекают в расплаве.

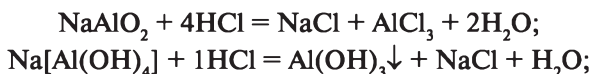
С растворами щелочей амфотерные основания реагируют уже при обычных условиях с образованием растворимых комплексных соединений:

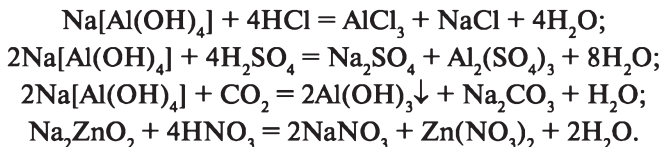


При использовании концентрированного или разбавленного растворов щелочи в значительном избытке образуется другое комплексное соединение:



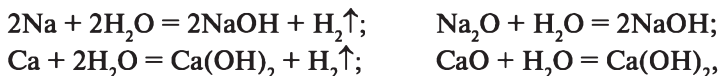
Вещества, полученные при взаимодействии амфотерных оснований со щелочами, легко разлагаются растворами кислот:



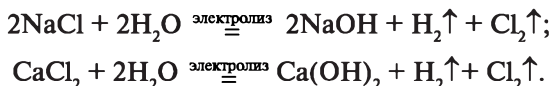


МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВАНИЙ

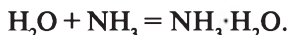
Щелочи получают взаимодействием с H_2O соответствующих металлов или их оксидов:



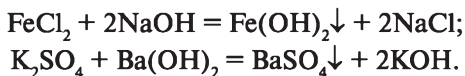
а также электролизом водных растворов соответствующих бескислородных солей:



$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получается при растворении в H_2O аммиака:



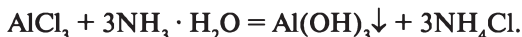
Общим методом получения оснований являются реакции обмена между солями и щелочами, с помощью которых могут быть выделены как щелочи, так и нерастворимые основания:



При синтезе данным методом нерастворимых в воде оснований, обладающих амфотерными свойствами, следует избегать избытка щелочи, так как может произойти растворение образующегося осадка:



В подобных случаях для получения гидроксидов используют гидрат аммиака, в избытке которого амфотерные основания не растворяются:



Кислоты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кислотами называются сложные вещества, молекулы которых состоят из связанных между собой ковалентной полярной связью кислотного остатка и атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов.

В общем виде формулу молекулы кислоты можно записать следующим образом: $H_m A$, где A — кислотный остаток; m — число способных к замещению атомов водорода, которое определяет основность кислоты.

Если $m = 1$, то такие кислоты называются одноосновными (HCl , HNO_3 , $HClO_3$), если $m > 1$, то многоосновными (H_2SO_4 , H_2S , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$).

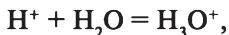
В зависимости от того, содержат кислотные остатки атомы кислорода или нет, все кислоты делятся на две большие группы: *кислородсодержащие* и *бескислородные*.

Кислородсодержащим кислотам (HNO_3 , $HClO_4$, H_2CO_3) соответствуют кислотные оксиды (N_2O_5 , Cl_2O_7 , CO_2), которые иначе называются ангидридами этих кислот. Кислородсодержащая кислота может быть получена при взаимодействии своего ангидрида с водой.

Бескислородные кислоты ангидридов не имеют.

Кислоты являются электролитами, и при растворении в H_2O их молекулы распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. В связи с этим с точки зрения теории электролитической диссоциации можно дать и такое определение кислот: «*Кислоты* — это электролиты, молекулы которых в ходе электролитической диссоциации в качестве положительно заряженных ионов образуют только ионы H^+ ».

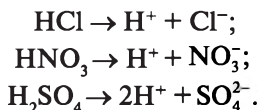
Получившийся при диссоциации кислот ион водорода по донорно-акцепторному механизму взаимодействует с молекулой H_2O :



образуя *ион гидроксония*. Однако при записи уравнений диссоциации кислот этот процесс обычно не учитывают.

Как и все электролиты, кислоты делятся на сильные и слабые.

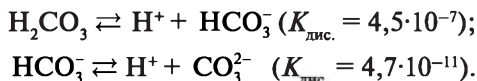
Считается, что *сильные кислоты* практически полностью распадаются в разбавленных водных растворах на катионы H^+ и анионы кислотного остатка ($\alpha = 1$):



В ионных уравнениях реакций их формулы записывают в диссоциированном виде. К *сильным кислотам* относятся: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HClO_3 .

Слабые кислоты в водных растворах диссоциируют незначительно и обратимо.

Многоосновные кислоты распадаются на ионы ступенчато, причем уже на первой стадии диссоциация протекает очень плохо ($\alpha < 3\%$), а на каждой последующей стадии во много раз хуже, чем на предыдущей, поэтому суммарное уравнение диссоциации для слабых многоосновных кислот обычно не пишут:



Количественно способность *слабых кислот* распадаться на ионы оценивают с помощью константы диссоциации $K_{\text{дис.}}$, которая является константой равновесия обратимой реакции диссоциации слабого электролита. Каждая стадия диссоциации многоосновной кислоты имеет свое значение $K_{\text{дис.}}$. Чем меньше значение $K_{\text{дис.}}$, тем более слабым является электролит. К *слабым кислотам* относятся: HF , HNO_2 , H_2S , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HClO , H_2SO_3 , H_3PO_4 , большинство органических кислот.

В водных растворах слабых кислот присутствуют главным образом, их молекулы и в небольших количествах ионы, образующиеся на первой стадии диссоциации (если кислота многоосновная). В растворах некоторых кислот (H_2SO_3 , H_3PO_4) число таких ионов может даже быть сравнимо с числом молекул. Например, для первой стадии диссоциации 0,1 М раствора H_3PO_4 $\alpha \approx 26\%$; $K_{\text{дис.}} = 7,6 \cdot 10^{-3}$. Однако в ионных уравнениях реакций формулы всех слабых кислот принято записывать в молекулярном виде.

Наличие в водных растворах всех кислот ионов H^+ обуславливает их общие свойства. В частности, растворы кислот кислы на вкус, окрашивают индикатор лакмус в красный цвет, метиловый оранжевый — в красно-розовый. В растворах сильных кислот наблюдается образование яркой насыщенной окраски индикатора, а в растворах слабых кислот окраска бледная или даже может совсем не наблюдаться. Это объясняется малой концентрацией в них ионов H^+ из-за незначительной диссоциации молекул кислоты.

Одни кислородсодержащие кислоты могут существовать в чистом виде: H_3PO_4 , H_2SiO_3 (твердые вещества), H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$ (прозрачные, бесцветные жидкости), причем все они (кроме H_2SiO_3) неограниченно смешиваются с H_2O .

Другие кислородсодержащие кислоты (H_2CO_3 , HNO_2 , $HClO_3$, H_2CrO_4 , $HMnO_4$, $HClO$) могут существовать только в разбавленных водных растворах. При выделении их в чистом виде они распадаются на кислотный оксид и воду.

Некоторые кислородсодержащие кислоты: H_2SO_3 , H_2MnO_4 — не могут существовать даже в водных растворах, но их соли при этом являются достаточно устойчивыми и легко выделяются в чистом виде.

Бескислородные кислоты в чистом виде являются газообразными веществами. Кислотными свойствами обладают их водные растворы, максимальная концентрация которых определяется растворимостью данного газа в H_2O .

НАЗВАНИЯ КИСЛОТ

При образовании названия бескислородной кислоты к названию неметалла добавляют соединительную гласную «о» и слово «водородная». Например:

$HCl \rightarrow$ хлороводородная кислота;

$H_2S \rightarrow$ сероводородная кислота.

При составлении названия кислородсодержащей кислоты к названию кислотообразующего элемента добавляют окончание «-ная», «-вая», если он имеет высшую степень окисления. Например:

$HNO_3^{+5} \rightarrow$ азотная кислота;

$H_2SO_4^{+6} \rightarrow$ серная кислота;

$H_2CrO_4^{+6} \rightarrow$ хромовая кислота.

Если элемент имеет промежуточную степень окисления, то используется окончание «-оватистая» (степень окисления равна +1), «-истая» (степень окисления равна +3), «-оватая» (степень окисления равна +5). Например:



Если элемент, находясь в одной и той же степени окисления, образует несколько кислот, то кислота, в которой на один его атом приходится большее число атомов О, получает приставку «орто-», а в противном случае — «мета-». Например:



Таблица 1

Названия и формулы распространенных неорганических кислот и их кислотных остатков. Ангидриды кислородсодержащих кислот

Формула и название кислоты	Формула и название кислотного остатка	Формула ангидрида
HNO_3 — азотная	NO_3^- — нитрат-ион	N_2O_5
HNO_2 — азотистая	NO_2^- — нитрит-ион	N_2O_3
H_2SO_4 — серная	SO_4^{2-} — сульфат-ион	SO_3
H_2SO_3 — сернистая ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	SO_3^{2-} — сульфит-ион	SO_2
H_3PO_4 — ортофосфорная, или фосфорная	PO_4^{3-} — фосфат-ион (ортофосфат-ион)	P_2O_5
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфорная (пирофосфорная)	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — дифосфат-ион (пирофосфат-ион)	P_2O_5
H_2CO_3 — угольная	CO_3^{2-} — карбонат-ион	CO_2
H_2SiO_3 — кремниевая	SiO_3^{2-} — силикат-ион	SiO_2
HClO — хлорноватистая	ClO^- — гипохлорит-ион	Cl_2O
HClO_2 — хлористая кислота	ClO_2^- — хлорит-ион	Не выделен

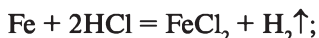
Окончание табл. 1

Формула и название кислоты	Формула и название кислотного остатка	Формула ангидрида
HClO_3 — хлорноватая	ClO_3^- — хлорат-ион	Не выделен
HClO_4 — хлорная	ClO_4^- — перхлорат-ион	Cl_2O_7
HMnO_4 — марганцовая	MnO_4^- — перманганат-ион	Mn_2O_7
H_2MnO_4 — марганцовистая (не выделена)	MnO_4^{2-} — манганат-ион	Не выделен
H_2CrO_4 — хромовая	CrO_4^{2-} — хромат-ион	CrO_3
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — дихромовая	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — дихромат-ион	CrO_3
HCl — соляная или хлороводородная	Cl^- — хлорид-ион	
HBr — бромоводородная	Br^- — бромид-ион	
HI — иодоводородная	I^- — иодид-ион	
HF — плавиковая, или фтороводородная	F^- — фторид-ион	
H_2S — сероводородная	S^{2-} — сульфид-ион	

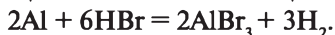
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

Важнейшим свойством кислот является их взаимодействие с металлами. Это окислительно-восстановительная реакция. В роли восстановителя в ней всегда выступают атомы металла, а в роли окислителя — ионы H^+ , образующиеся при диссоциации молекул кислоты, или вся молекула кислоты.

Кислоты, у которых в роли окислителя выступают ионы H^+ (H_2S , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 (разб.), H_3PO_4 и др.), для реакций берутся в виде водного раствора и взаимодействуют только с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. При этом образуется соль и выделяется H_2 :



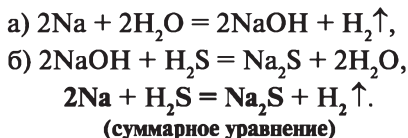
(железо любой кислотой данного типа окисляется только до Fe^{2+})



Сильные кислоты взаимодействуют с металлами с большой скоростью, а слабые — очень медленно, поскольку концентрация

ионов H^+ в их растворах мала. Кроме того, реакция является гетерогенной и протекает на поверхности металла, поэтому для ее полного завершения желательно, чтобы получающаяся соль была растворима в H_2O .

Щелочные и щелочноземельные металлы с данными кислотами (особенно с сильно разбавленными) могут реагировать в две стадии:

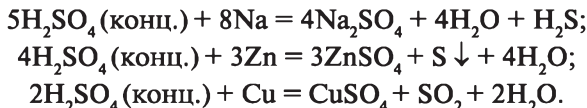


Кислоты, у которых в роли окислителя выступает вся молекула, реагируют почти со всеми металлами, кроме некоторых благородных: Au, Pt и др. К таким кислотам относятся концентрированная H_2SO_4 и HNO_3 (в любом виде: концентрированном и разбавленном).

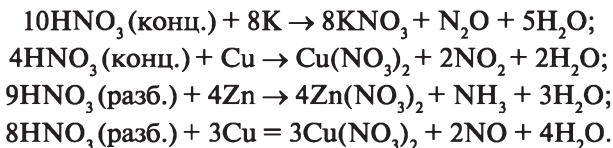
В ходе реакции в этом случае H_2 не выделяется, а образуются соль, H_2O и соответствующий продукт восстановления молекул кислоты.

Для H_2SO_4 (конц.) таким продуктом может быть H_2S , S или SO_2 , для HNO_3 – N_2 , N_2O , NO, NO_2 , NH_3 (NH_4NO_3 при избытке кислоты).

Какой именно продукт будет выделяться в каждом конкретном случае, зависит в первую очередь от активности металла, температуры реакции и концентрации кислоты. Так, например, в случае H_2SO_4 при обычных условиях в ходе взаимодействия с активными металлами (щелочными, щелочноземельными) образуется H_2S . При взаимодействии с металлами средней активности выделяется S, а с малоактивными металлами, стоящими в ряду напряжений после H_2 , – SO_2 :

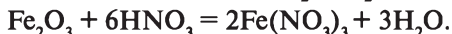
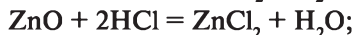
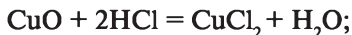


При взаимодействии концентрированной HNO_3 с активными металлами чаще всего выделяется N_2O , а при взаимодействии со всеми остальными – NO_2 . Разбавленная HNO_3 выделяет NH_3 или NO:

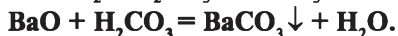
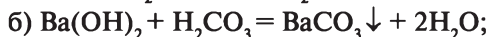


На некоторые металлы (Fe, Al, Cr и др.) концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 при обычных условиях не действуют из-за эффекта пассивации. Однако при достаточно сильном нагревании реакция начинает успешно протекать. При этом Fe окисляется до Fe^{3+} .

Кислоты реагируют с оксидами металлов (основными и амфотерными), образуя соль и H_2O :

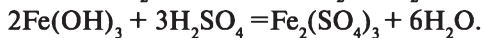
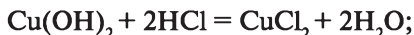


Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с разбавленными растворами кислот взаимодействуют в две стадии:



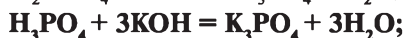
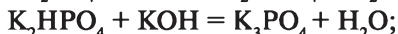
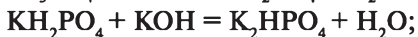
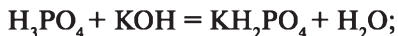
(суммарное уравнение)

Кислоты взаимодействуют с основаниями, образуя соль и H_2O :

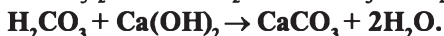
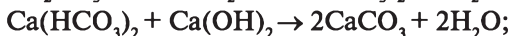
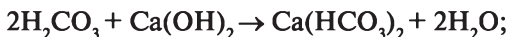


При использовании нерастворимого основания реакция является гетерогенной и протекает на его поверхности, поэтому для ее полного завершения желательно, чтобы образующаяся соль растворялась в H_2O .

С растворами щелочей реагируют все кислоты независимо от того, какая получается соль: растворимая или нерастворимая. Многоосновные кислоты со щелочами реагируют ступенчато: вначале образуются кислые соли, а затем средние:



(суммарное уравнение)



(суммарное уравнение)

Реакция между основанием и кислотой называется *реакцией нейтрализации*. Если в ней принимают участие сильная кислота и

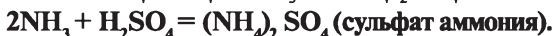
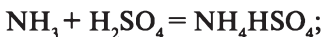
щелочь, то в сокращенном ионном виде она записывается следующим образом:



Кислоты реагируют с NH_3 , образуя соли аммония:

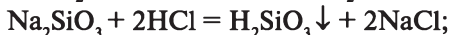
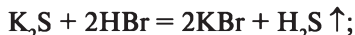


Многоосновные кислоты с NH_3 взаимодействуют ступенчато:

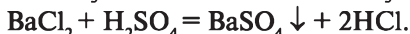
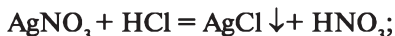


(суммарное уравнение)

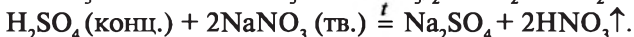
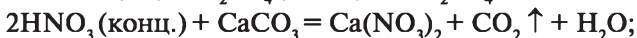
Кислоты реагируют с растворами солей. Это ионообменные реакции. В водном растворе они протекают до конца, если один из продуктов является слабым электролитом или удаляется из сферы реакции в виде осадка либо газа. Как правило, в ходе таких реакций сильные кислоты вытесняют слабые из их солей:



Сильная кислота может вытеснить из раствора соли другую сильную кислоту, если в ходе реакции образуется нерастворимая в этих кислотах соль:

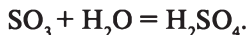


Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 из твердых сухих солей могут вытеснять более летучие сильные и слабые кислоты:

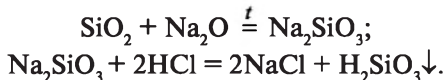


МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТ

Кислородсодержащие кислоты получают растворением в H_2O соответствующего кислотного оксида (ангидрида данной кислоты):



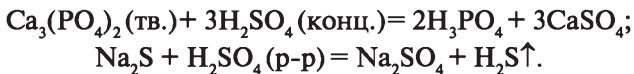
Если ангидрид с H_2O не реагирует (как, например, SiO_2), то кислоту получают косвенным путем:



Бескислородные кислоты получают растворением в H_2O определенных газообразных соединений, которые синтезируют взаимодействием H_2 с соответствующим неметаллом:



И кислородсодержащие, и бескислородные кислоты можно получить действием на их соли других кислот (как правило, более сильных и менее летучих):





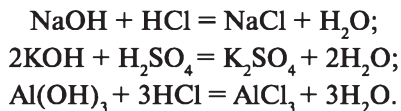
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ, ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НОМЕНКЛАТУРА

С точки зрения теории электролитической диссоциации соли — это электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются ионы металлов или NH_4^+ , а в качестве анионов — кислотные остатки.

Все соли являются твердыми веществами с ионной кристаллической решеткой и обладают различной растворимостью по отношению к воде.

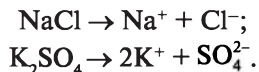
Образование любой соли можно представить с помощью реакции взаимодействия между собой соответствующей кислоты и основания, в ходе которых ионы H^+ в кислотах замещаются на ионы металлов (или гидроксильные группы в основаниях замещаются на кислотные остатки). В соответствии с этим соли в первую очередь подразделяются на средние, кислые и основные.

Средние соли образуются в результате полного замещения ионов H^+ (или гидроксильных групп):



Это происходит, если исходные вещества берутся для реакции в стехиометрическом соотношении.

При растворении средние соли необратимо распадаются на ионы, так как являются сильными электролитами:



Таким образом, приведенное в начале темы определение солей соответствует средним солям.

Названия средних солей образуются двумя способами:

- 1) из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия металла в родительном падеже;
- 2) из названия металла и аниона кислотного остатка в именительном падеже.

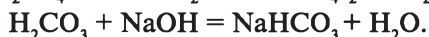
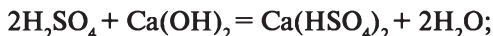
Если металл проявляет переменную степень окисления, то ее численное значение указывается римской цифрой в скобках после названия металла:

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$ сульфат железа(III); железо(III)-сульфат;

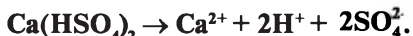
$\text{FeSO}_4 \rightarrow$ сульфат железа(II); железо(II)-сульфат;

$\text{AlCl}_3 \rightarrow$ хлорид алюминия; алюминий-хлорид.

Кислые соли образуются при неполном замещении ионов H^+ ионами металла в молекуле кислоты. Образовывать кислые соли могут только многоосновные кислоты. Они получаются в реакции между кислотой и основанием, если последнее взято в недостатке:



В водном растворе кислые соли диссоциируют в два этапа:



(суммарное уравнение)



На первом этапе диссоциация всегда идет до конца и необратимо, а на втором проходит только тогда, если соль образована сильной кислотой. В противном случае она столь незначительна, что ее можно не учитывать.

Кислые соли очень часто растворяются лучше, чем соответствующие им средние.

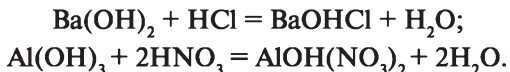
Названия кислых солей образуются, как и названия соответствующих им средних, только с добавлением приставки гидро- к названию кислотного остатка. Если кислотный остаток содержит два иона водорода, используют приставку дигидро-:

$\text{NaHSO}_4 \rightarrow$ гидросульфат натрия; натрий-гидросульфат;

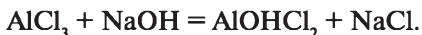
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow$ гидрокарбонат кальция; кальций-гидрокарбонат;

$\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow$ дигидрофосфат калия; калий-дигидрофосфат.

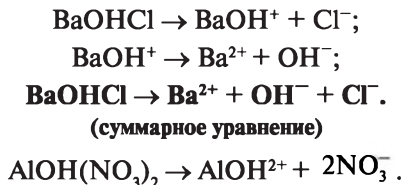
Основные соли образуются при неполном замещении гидроксо-групп в основании на кислотные остатки. Их способны образовывать только многокислотные основания. Получаются такие соли в реакции между основанием и кислотой, если последняя берется в недостатке:



Основные соли могут образоваться и при взаимодействии раствора соответствующей средней соли с раствором щелочи, взятой в недостатке:



Диссоциируют в водном растворе основные соли, как и кислоты, в два этапа:



На первом этапе диссоциация всегда протекает полностью, а на втором только тогда, когда соль образована сильным основанием, в противном случае — крайне незначительно. В своем большинстве основные соли практически не растворяются в воде и обсуждать их поведение в водном растворе сложно.

В твердых образцах основных солей ионы Me^{n+} и OH^- находятся в разных узлах кристаллической решетки. Частицы $\overset{+3}{\text{MeOH}}^{2+}$, $\overset{+3}{\text{Me}}(\overset{+2}{\text{OH}})^+$, $\overset{+2}{\text{MeOH}}^+$ присутствуют только в растворах, где их концентрация обычно мала из-за плохой растворимости соли. Состав твердых основных солей в связи с этим часто отображают как смесь средней соли с основанием, например:



Названия основных солей образуются, как и названия соответствующих им средних солей, только с добавлением приставки гидроксо- к названию кислотного остатка. Если в формульной единице соли содержатся две OH-группы, то используется приставка дигидроксо-:



$\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ гидроксонитрат алюминия, алюминий-гидроксонитрат;

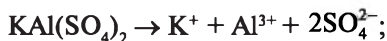
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br} \rightarrow$ дигидроксобромид железа(III); железо(III)-дигидроксобромид.

Существуют также двойные, смешанные и комплексные соли.

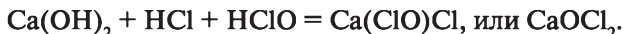
Двойные соли содержат в своем составе катионы различных металлов, но анион одной кислоты. Они образуются при действии на многоосновную кислоту двумя различными основаниями:



В водных растворах эти соли полностью распадаются на ионы:



Смешанные соли содержат катионы одного металла и анионы двух различных кислот. Они образуются при одновременном действии на многокислотное основание двумя различными кислотами:



Двойные и смешанные соли можно рассматривать и как физико-химические смеси двух солей:



Комплексные соли образованы ионом сложного строения (катионом или анионом), который называется *комплексным*. При написании такой ион берется в квадратные скобки. Он называется *внутренней координационной сферой*. Внутренняя сфера состоит из иона металла, который называется *ядром* комплексного соединения или *комплексообразователем*, и отрицательно заряженных ионов или нейтральных молекул (H_2O , NH_3 , CO), которые называются *лигандами*.

Лиганды связываются с комплексообразователем как кулоновскими силами (если они являются анионами), так и ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму (причем лиганды выступают в роли донора электронной пары).

Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов ядра и лиганд. Если он не равен нулю, то комплексное соединение имеет *внешнюю координационную сферу*. В нее входят ионы, имеющие знак заряда, противоположный знаку заряда внутрен-

ней сферы. Они связаны с внутренней координационной сферой только кулоновскими силами (рис. 3).

Суммарный заряд внешней сферы совпадает по величине с зарядом внутренней сферы, но имеет другой знак.

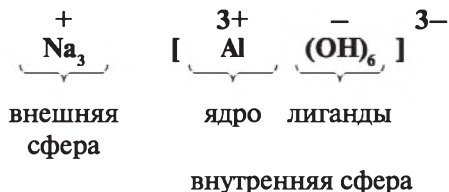
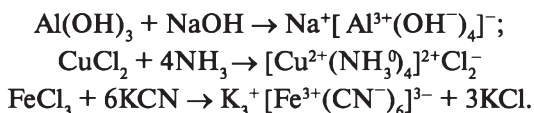
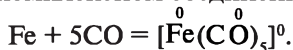


Рис. 3. Схема строения комплексного соединения

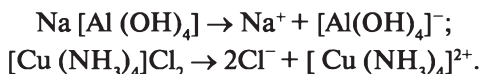
Первой при записи формулы комплексного соединения всегда записывают ту сферу, которая имеет положительный знак заряда:



Если суммарный заряд внутренней сферы равен нулю, то внешняя сфера в таком комплексном соединении отсутствует:



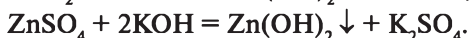
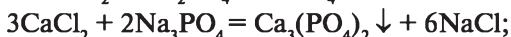
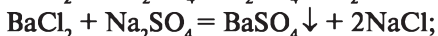
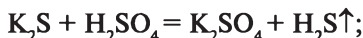
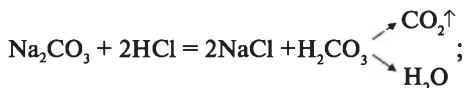
В водных растворах комплексные соединения полностью распадаются на ионы внешней сферы и комплексный ион:



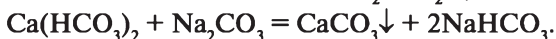
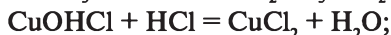
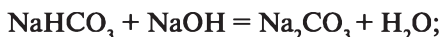
Диссоциация самого комплексного иона протекает ступенчато и крайне незначительно: тем хуже, чем более устойчивым является данный ион.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ

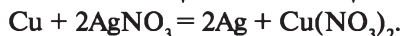
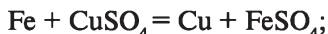
Растворы солей реагируют между собой и с растворами кислот или щелочей. Это ионообменные реакции. Они должны быть необратимыми. Для этого необходимо, чтобы один из продуктов удалялся из сферы реакции в виде осадка или газа либо был слабым электролитом:



В подобные реакции могут вступать не только средние соли, но и кислые, и основные:

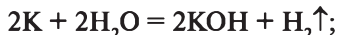


Растворы солей реагируют с металлами. В ходе этих реакций более активные металлы могут вытеснять (восстанавливать) из растворов солей менее активные:



Щелочные и щелочноземельные металлы, несмотря на свою активность, не могут вытеснять из разбавленных водных растворов солей другие металлы, так как в этом случае реакция протекает в две стадии:

а) сначала активный металл реагирует с H_2O :



б) затем образовавшаяся щелочь взаимодействует с солью:



Суммарное же уравнение будет выглядеть следующим образом:



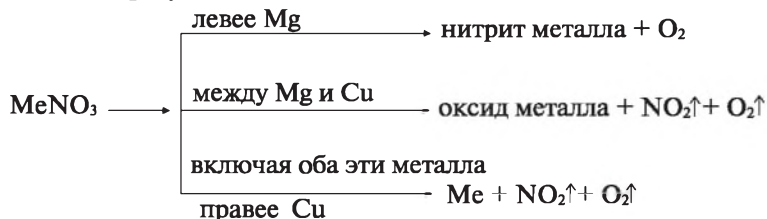
Соли по-разному относятся к нагреванию. Одни из них образуют устойчивые расплавы, в которых не разлагаются вплоть до температуры кипения, переходя при этом в газовую фазу. Такими свойствами обладают многие соли бескислородных кислот: хлориды, фториды, бромиды.

Другие образуют расплавы, в которых постепенно разлагаются, если их температура в той или иной мере превышает температуру

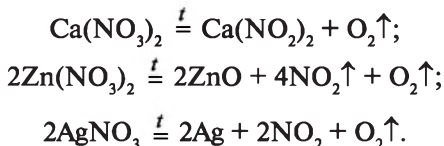
плавления. К таким солям относятся карбонаты, образованные щелочными металлами, сульфаты (особенно образованные щелочными и щелочноземельными металлами), фосфаты и некоторые нитраты.

Третьи соли при нагревании разлагаются, не образуя расплавов. К ним относятся большинство карбонатов, многие нитраты, некоторые сульфаты, многие соли аммония.

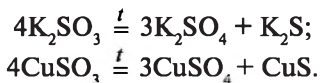
Нитраты разлагаются сложным образом и в зависимости от активности образующего их металла:



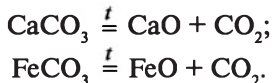
Например:



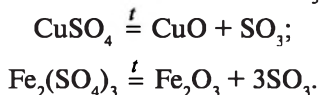
Сульфиты при нагревании диспропорционируют на сульфат и сульфид:



Карбонаты разлагаются на оксид металла и CO_2 :



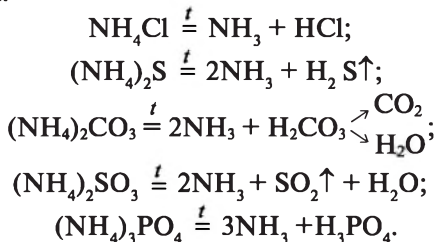
Сульфаты разлагаются только при $t > 600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. При этом, как правило, образуются оксид металла и SO_3 :



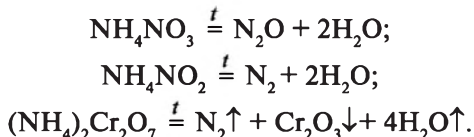
Получившийся SO_3 в некоторых случаях (если температура реакции $> 800\text{ }^\circ\text{C}$) тоже разлагается:



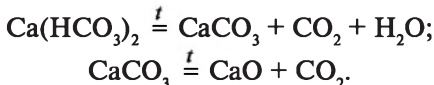
При разложении солей аммония, как правило, получаются аммиак и кислота:



Однако, если кислоты, образующие соли, обладают ярко выраженными окислительными свойствами, то в этом случае разложение идет иначе:



Кислые соли разлагаются вначале с образованием кислоты и соответствующих им средних солей, которые при дальнейшем нагревании тоже могут распадаться:

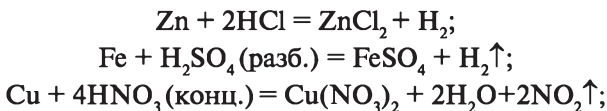


Соли, образованные активными металлами, всегда разлагаются при более высокой температуре, чем аналогичные соли, образованные малоактивными или неактивными металлами.

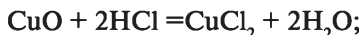
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

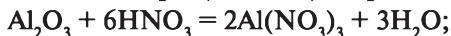
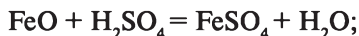
Способов получения солей существует много, главными из которых являются следующие:

1) взаимодействие металлов с кислотами:

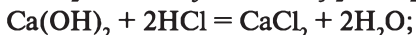
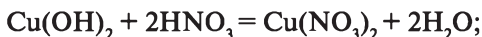


2) взаимодействие кислот с оксидами металлов:

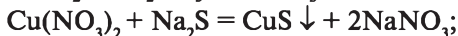
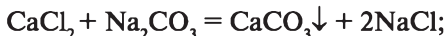




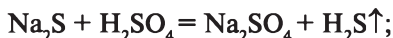
3) взаимодействие кислот с гидроксидами металлов:



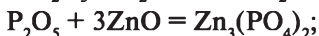
4) взаимодействие растворов солей между собой:



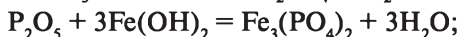
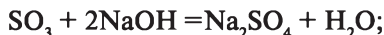
5) взаимодействие солей с кислотами:



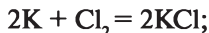
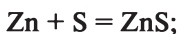
6) взаимодействие кислотного с основным или амфотерным оксидами:



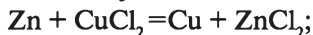
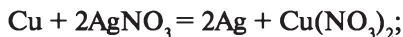
7) взаимодействие кислотного оксида с основанием:



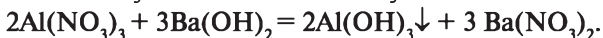
8) взаимодействие между собой металлов и неметаллов (так получают только соли бескислородных кислот):



9) взаимодействие металлов с растворами солей:



10) взаимодействие растворов щелочей с растворами солей:



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕМЕТАЛЛОВ

В таблице Д.И. Менделеева неметаллы расположены в основном в малых периодах и в конце больших. Все они, кроме Н и He, принадлежат к семейству *p*-элементов. Число электронов на внешнем слое у их атомов равно номеру группы, в которой данный элемент расположен, и изменяется в интервале от 3 (бор) до 8 (благородные или инертные газы). Исключение составляет водород H, содержащий на внешнем слое 1 электрон, и гелий He – 2 электрона.

Общее количество неметаллов невелико. Из 116 известных на сегодняшний день элементов к ним относятся 22.

Неметаллы в ходе химических реакций могут как отдавать электроны со своего внешнего слоя при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, так и забирать их у других менее электроотрицательных атомов. В первом случае они выступают в роли восстановителя и проявляют положительную степень окисления, во втором – в роли окислителя и проявляют отрицательную степень окисления.

Активнее всех присоединяют электроны атомы фтора. Этот элемент является самым электроотрицательным и поэтому в соединениях проявляет только отрицательную степень окисления, а в химических реакциях атомы фтора всегда выступают в роли окислителя.

У остальных элементов – неметаллов, изучаемых в средней школе, способность присоединять к себе электроны уменьшается в таком порядке: O, N, Cl, S, C, P, H, Si.

Эти элементы могут проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления, обладая окислительно-восстановительной двойственностью.

Высшая положительная степень окисления для неметаллов совпадает с номером группы, в которой они находятся (исключение составляет кислород).

Величина отрицательной степени окисления равна числу электронов, недостающих до завершения их внешнего слоя.

При составлении химических формул бинарных соединений неметаллов (т. е. образованных атомами только двух элементов) принято первым записывать менее электроотрицательный элемент, проявляющий в этом веществе положительную степень окисления. На второе место ставится более электроотрицательный элемент, например: $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}_2}$; $\overset{+4}{\text{S}}\overset{-1}{\text{Cl}_4}$; $\overset{+1}{\text{K}}\overset{-2}{\text{S}}$ и т. д. *Исключение составляют соединения неметаллов с водородом, водные растворы которых не проявляют кислотных свойств:* $\overset{-3}{\text{N}}\overset{+1}{\text{H}_3}$; $\overset{-4}{\text{C}}\overset{+1}{\text{H}_4}$; $\overset{-3}{\text{P}}\overset{+1}{\text{H}_3}$; $\overset{-4}{\text{Si}}\overset{+1}{\text{H}_4}$.

В современной номенклатуре бинарные соединения неметаллов принято называть по тому элементу, который проявляет в них отрицательную степень окисления, добавляя к его названию окончание *-ид* (причем может использоваться как латинское название элемента, так и русское). Например, соединения кислорода с менее электроотрицательными элементами называются *оксидами* ($\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-2}{\text{O}}$ — оксид натрия); соединения азота с менее электроотрицательными элементами — *нитридами* ($\overset{+}{\text{Na}}\overset{-3}{\text{N}}$ — нитрид натрия); соединения фосфора с менее электроотрицательными элементами — *фосфиды* ($\overset{+}{\text{Na}}\overset{-3}{\text{P}}$ — фосфид натрия).

С кислородом неметаллы образуют главным образом кислотные оксиды общего вида $\overset{+x}{\text{R}}\overset{-2}{\text{O}_x}$. Некоторые из неметаллов, находясь в своей низшей положительной степени окисления, образуют несолеобразующие оксиды (CO , N_2O , SiO).

При растворении кислотного оксида (кроме SiO_2) в H_2O получается соответствующая кислородсодержащая кислота.

Из нескольких кислородсодержащих кислот одного неметалла сильнее та, в которой он проявляет большую положительную степень окисления.

С водородом неметаллы образуют летучие водородные соединения общего вида $\overset{-x}{\text{R}}\overset{+1}{\text{H}_x}$, молекулы которых образованы полярной (HCl , H_2O , H_2S , NH_3) или малополярной (CH_4 , SiH_4) ковалентной связью.

Водородные соединения неметаллов VIIA- и VIA-групп в водном растворе проявляют кислотные свойства. Растворы водородных соединений других неметаллов кислотными свойствами не обладают.

Раствор NH_3 проявляет основные свойства за счет образования слабого основания $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Простые вещества, образованные неметаллами, как правило, являются газами или твердыми веществами. Исключение составляет Br_2 , — это жидкость.

Молекулы газообразных веществ — двухатомные, кроме озона (O_3) и благородных газов (их молекулы одноатомные).

Простые твердые вещества чаще всего имеют атомную кристаллическую решетку, а в некоторых случаях — молекулярную: белый фосфор (P_4), ромбическая и моноклинная сера (S_8), кристаллический иод (I_2).

Водород

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Водород — это неметалл. Он является одним из самых распространенных элементов на Земле.

В природе водород существует в виде трех нуклидов с массовыми числами 1, 2 и 3, которые называются: *протий*, *дейтерий* и *тритий* соответственно. Нуклиды водорода в отличие от нуклидов остальных элементов обозначаются отдельными символами. Самый легкий нуклид водорода протий ${}^1_1\text{H}$ является и самым распространенным. Его молярная доля составляет 99,985 %. Остальные 0,015 % приходятся на долю дейтерия ${}^2_1\text{D}$ и трития ${}^3_1\text{T}$. Протий и дейтерий являются стабильными нуклидами, а тритий — радиоактивен (период полураспада — 12,26 года), поэтому в природе он встречается во много раз реже дейтерия, его обычно получают искусственным путем с помощью ядерных реакций.

В земной коре массовая доля водорода составляет около 1 % (9-е место среди остальных элементов), однако по числу атомов (молярная доля составляет 15,52 %) водород стоит уже на третьем месте.

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной. На его долю приходится свыше 90 % атомов и приблизительно 75 % массы Вселенной. Водород — первичный элемент, из которого в недрах звезд синтезируются все остальные химические элементы.

На Земле водород существует как в свободном, так и в связанном виде. В свободном состоянии простое вещество H_2 (с тем же названием) является газом и встречается очень редко. Так, в малых количествах он входит в состав атмосферы (объемная доля $5 \cdot 10^{-5} \%$). Как самый легкий газ, водород находится в основном в верхних ее слоях, откуда постепенно улетучивается в космическое пространство.

Свободный водород часто содержится в вулканических газах. Он образуется также при разложении органических остатков, поэтому в небольших количествах присутствует в природных газах, растворен в нефти.

В связанном виде водород входит в состав многих сложных веществ, главными из которых являются H_2O , многочисленные органические соединения животных и растительных клеток, углеводороды нефти, природных газов, составные компоненты угля и торфа.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Водород не имеет аллотропных модификаций и образует только одно простое вещество.

Простое вещество H_2 — это газ без цвета, вкуса и запаха, не ядовит, не поддерживает дыхания.

В воде плохо растворим, так как его молекулы неполярны. (В одном объеме H_2O при обычных условиях растворяется ≈ 2 объема H_2 .) Зато водород очень хорошо поглощается некоторыми металлами (никелем, платиной, палладием). Например, 1 объем палладия может растворить до 900 объемов H_2 .

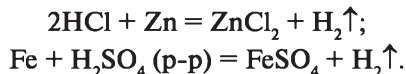
Молекулы H_2 благодаря своей малой массе, участвуя в тепловом движении, перемещаются с большой скоростью (≈ 1800 м/с). Они способны проникать через стенки сосуда, в котором находятся, так как обладают еще и небольшими размерами. Например, наполненный водородом и тщательно завязанный ниткой воздушный шарик спустя довольно короткое время сдувается. При повышении температуры скорость диффузии водорода и его способность проникать даже через более плотные оболочки (металлические стенки сосудов) увеличивается.

Водород очень плохо сжимается и обладает низкой температурой кипения ($-252,8^\circ\text{C}$ при давлении 101,325 кПа).

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

В лаборатории H_2 получают путем:

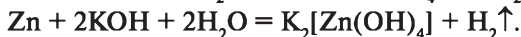
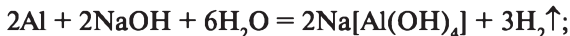
1) взаимодействия металлов с растворами сильных кислот (HCl , H_2SO_4):



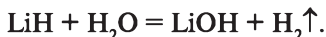
2) электролиза воды (в присутствии сильных электролитов NaOH, Na₂SO₄ и др.):



3) действия растворов щелочей на цинк или алюминий:



Водород можно получить в лаборатории в результате взаимодействия с H₂O гидридов металлов:



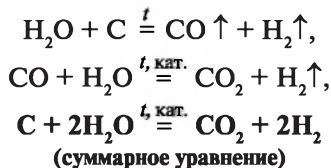
Выделяется водород и при взаимодействии с водой щелочных и щелочноземельных металлов.

Правда, в последнем случае реакция протекает очень бурно и с выделением большого количества теплоты. Вследствие этого образующийся H₂ трудно собрать, он легко воспламеняется на воздухе и поэтому практическое применение находит лишь реакция кальция с H₂O:

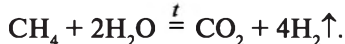


так как в этом случае образующийся Ca(OH)₂ оседает на поверхности металла и уменьшает скорость его взаимодействия с H₂O.

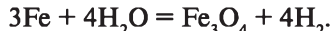
В промышленности H₂ получают действием водяных паров на раскаленный углерод:



или конверсией метана с водяным паром



В небольших количествах H₂ получают взаимодействием раскаленного железа с парами H₂O (железопаровой способ):



Образуется H₂ при электролизе H₂O и как побочный продукт при электролизе растворов KCl, NaCl:



Водород получают также при коксовании угля и термическом разложении метана: $\text{CH}_4 \xrightarrow{t} \text{C} + 2\text{H}_2\uparrow.$

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

В таблице Менделеева элемент Н имеет порядковый номер 1. Он находится в первом периоде. По мнению одних ученых, его следует располагать в IА-группе, по мнению других, – в VIIА-группе. Это связано с тем, что Н обладает свойствами, схожими как со щелочными металлами, так и с галогенами. Однако при изучении химических свойств неметаллов водород, как правило, рассматривают отдельно и не включают ни в какую группу элементов.

Заряд ядра у атома Н равен +1. Вокруг ядра вращается один электрон. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:



Так как на внешнем слое атома водорода находится только одна электронная орбиталь, то во всех своих соединениях он всегда одновалентен.

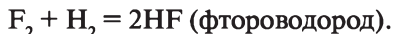
Водород может проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления водород проявляет при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов (F, O, N, Cl, S, C, P), чем сам. В этом случае он выступает в роли восстановителя и отдает с внешнего слоя свой единственный электрон. Величина степени окисления при этом равна +1.

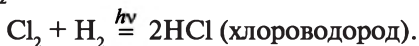
Отрицательную степень окисления водород проявляет при взаимодействии с менее электроотрицательными элементами (металлами), чем сам. При этом он выступает в роли окислителя и забирает от других атомов недостающий до завершения своего внешнего слоя один электрон. Величина степени окисления при этом равна –1.

Так, при взаимодействии с F₂, Cl₂ и другими галогенами водород образует газообразные соединения.

Реакция с F₂ бурно протекает уже при обычных условиях и даже в темноте:



Реакция с Cl₂ идет при нагревании или освещении:

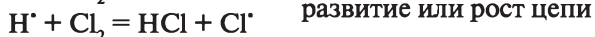
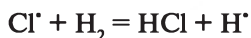


Эти две реакции являются цепными и осуществляются по радикальному механизму. Покажем его на примере образования HCl.

Молекула Cl_2 поглощает квант света $h\nu$ и распадается на атомы (неорганические радикалы) Cl^\cdot . Это служит началом реакции (первоначальное возбуждение реакции). Затем она продолжается сама собой.

Каждый из атомов — радикалов Cl^\cdot реагирует с молекулой водорода. При этом образуется H^\cdot и HCl . В свою очередь атом водорода H^\cdot реагирует с молекулой Cl_2 , образуя HCl и Cl^\cdot . В результате этого последовательность вышеперечисленных процессов снова повторяется.

Один поглощенный квант света может привести к образованию сотен тысяч молекул хлороводорода. Наглядно это можно изобразить схемой:

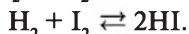
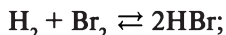


и т. д.

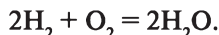
Обрыв этой цепи происходит в результате взаимодействия двух радикалов между собой:



С бромом и йодом H_2 реагирует при нагревании до 400–500 °C и обратимо:



При нагревании с O_2 водород образует воду:

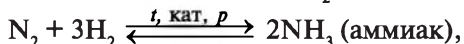


Смесь двух объемов H_2 и одного объема O_2 называется *гремучим газом*, так как при нагревании она взаимодействует между собой очень быстро, со взрывом.

С серой H_2 реагирует при нагревании и обратимо, образуя сероводород:



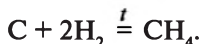
Аналогично протекает реакция и с N_2 :



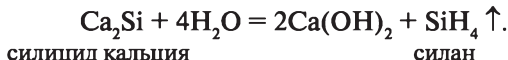
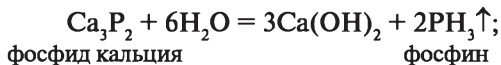
широко используемая в промышленности. Из-за малой реакционной способности азота ее ведут при сильном нагревании и в при-

сутствии катализаторов. Высокое давление применяют для увеличения выхода NH_3 .

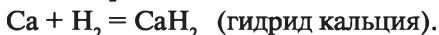
С углеродом при нагревании в присутствии катализаторов H_2 образует метан:



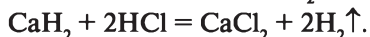
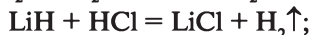
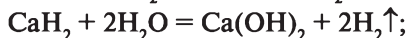
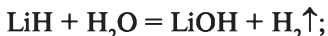
Фосфор и кремний с H_2 могут реагировать только при высоких температурах, но с чрезвычайно малым выходом, так как в таких условиях образующиеся соединения PH_3 и SiH_4 тут же разлагаются, поэтому их обычно получают косвенным путем из силицидов и фосфидов:



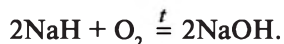
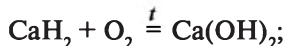
При нагревании с наиболее активными металлами (щелочными, щелочноземельными) H_2 образует гидриды – твердые соединения, по своему ионному характеру связи напоминающие типичные соли галогенов:



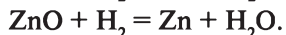
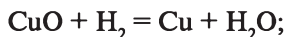
Гидриды металлов неустойчивы и легко разрушаются водными растворами кислот и H_2O :



При сжигании гидриды окисляются O_2 с образованием гидроксидов:

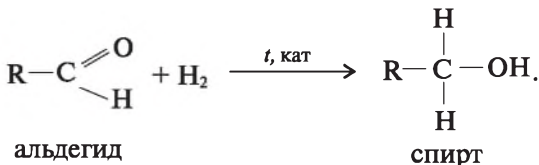
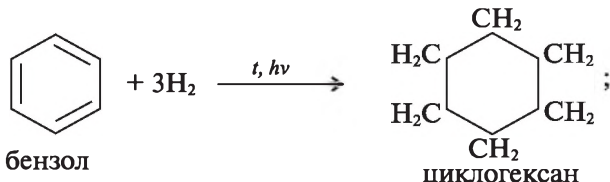
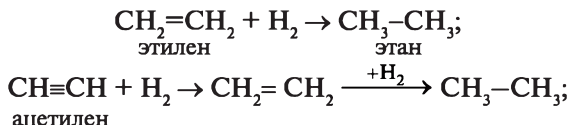


Водород взаимодействует и со сложными веществами. Он может при нагревании восстанавливать многие металлы из их оксидов:



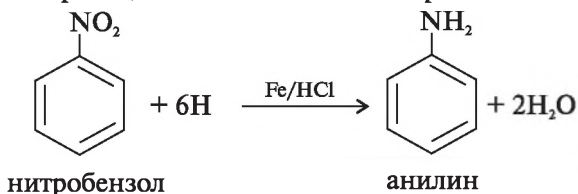
Однако нельзя использовать водород для получения из оксидов тех металлов, которые удерживают кислород лучше, чем он. К таким металлам в первую очередь относятся Be, Al, Mg, щелочные и щелочноземельные металлы.

Водород может присоединяться по месту разрыва кратной связи в молекулах органических соединений:



В качестве катализаторов в таких реакциях используют металлы Pt, Ni, Pd, которые способны хорошо растворять в себе водород. При этом молекулы H_2 частично распадаются на атомы: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$. Атомарный водород гораздо более активен, чем молекулярный, и с его участием реакции протекают интенсивнее.

В органическом синтезе при проведении реакций гидрирования водород часто получают непосредственно в реакционной среде, при этом образующиеся атомы H не успевают объединиться в молекулы и реагируют в момент выделения. Именно таким образом, например, восстанавливают нитробензол до анилина. В реакционном сосуде одновременно протекает реакция образования атомарного водорода за счет взаимодействия Zn или Fe с кислотой и реакция восстановления нитробензола:



ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

Использование H_2 основано на его физических и химических свойствах. Как легкий газ, он используется для наполнения аэростатов (в смеси с гелием). Применяют H_2 для получения высоких температур. Кислородно-водородным пламенем режут и сваривают металлы. Жидкий водород является одним из наиболее эффективных видов ракетного топлива. Водород используется в металлургии для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. В химической промышленности H_2 применяют для синтеза HCl , NH_3 , получения метилового спирта, формальдегида и других органических веществ из угля — жидкого топлива. В пищевой промышленности H_2 используют для гидрогенизации жиров.

Изотопы водорода: дейтерий 2_1D и тритий 3_1T — нашли важное применение в ядерной промышленности.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIIA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В VIIA-группу входят следующие элементы: *фтор* F, *хлор* Cl, *бром* Br, *йод* I, *астат* At, – которые носят общее название *галогены*, что буквально означает солерожающие. Они являются неметаллами и принадлежат к семейству *p*-элементов.

Галогены (кроме астата) широко встречаются в природе. Астат же получают главным образом искусственным путем. Общее содержание астата в слое земной коры толщиной 1,6 км оценивается примерно в 70 мг. Он радиоактивен (период полураспада самого устойчивого изотопа равен 8,1 ч), мало изучен, поэтому мы его рассматривать не будем.

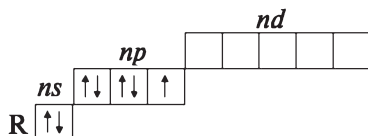
Галогены в природе в свободном виде не встречаются и существуют только в связанном виде, т. е. в виде соединений с другими элементами. Наиболее распространены в природе хлор и фтор, их содержание составляет 0,19 и 0,03 % от массы земной коры соответственно.

Соединения хлора и фтора в виде различных минералов образуют на суше самостоятельные месторождения. Для хлора важнейшими природными минералами являются *каменная соль* NaCl, *карналлит* KCl · MgCl₂ · 6 H₂O, *сильвинит* KCl · NaCl. Наиболее известными минералами фтора являются *флюорит*, или *плавиковый шпат* CaF₂, *криолит* Na₃AlF₆, *фторопатит* 3Ca₃(PO₄)₂ · CaF₂.

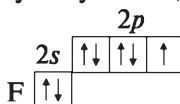
Бром и йод являются рассеянными элементами, месторождений своих минералов не образуют. В значительных количествах бром и йод наряду с остальными галогенами в виде различных солей содержатся в морской воде, откуда они активно усваиваются водорослями.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ ГАЛОГЕНОВ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Атомы всех галогенов содержат на внешнем электронном слое по 7 электронов, строение которого можно представить следующим образом:



Фтор отличается от остальных галогенов тем, что у него на внешнем электронном слое отсутствует *d*-подуровень.



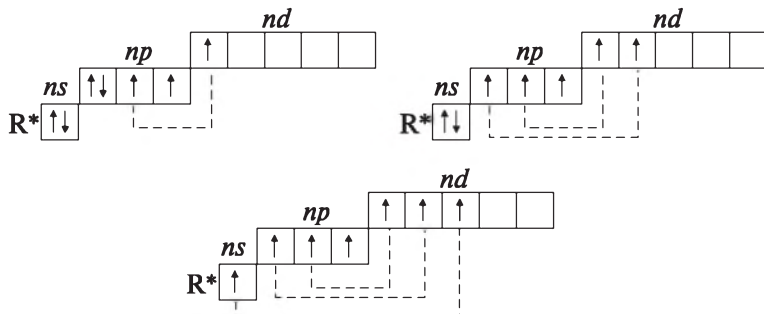
Некоторые физические характеристики атомов галогенов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные характеристики некоторых физических свойств галогенов и образуемых ими простых веществ

Элемент	F	Cl	Br	I
Орбитальный радиус атома, нм	0,040	0,073	0,085	0,105
Первая энергия ионизации ($G^0 - 1e^- \rightarrow G^{+1}$), кДж/моль	1681	1251	1142	1008
Сродство к электрону, кДж/моль	332,7	348,7	325	297
Электроотрицательность по Полингу	4,0	3,0	2,8	2,5
Энергия связи в молекуле простого вещества G_2 , кДж/моль	158	239	190	149
Длина связи в молекуле простого вещества, нм	0,142	0,199	0,228	0,206
Температура плавления простых веществ, °C	−219,7	−101,03	−7,25	113,6

В обычном состоянии элементы VIIA-группы имеют на внешнем слое по одному неспаренному электрону, поэтому с другими атомами они могут образовать только одну ковалентную связь по обменному механизму (валентность в этом случае будет равна 1). При возбуждении число неспаренных электронов у галогенов (кроме F) увеличивается до 3, 5 или 7 за счет распаривания электронных пар.



Значит, и возможные значения валентности при образовании связи по обменному механизму в этом случае будут равны также 3, 5 или 7.

Фтор, в отличие от всех остальных галогенов, проявляет, как правило, валентность, равную 1, так как он не может распарить свои электронные пары. Теоретически фтор, будучи элементом второго периода, может проявлять максимальную валентность, равную 4, если учитывать, кроме обменного, еще и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Ведь на внешнем электронном слое у атома фтора наряду с одним неспаренным электроном содержится еще и три электронных пары. За счет их, выступая в качестве донора, фтор может дополнительно образовать три ковалентные связи. Правда, можно предположить, что делать это фтор будет «неохотно», так как является самым электроотрицательным элементом и ему больше характерно забирать электронные пары, чем предоставлять другому атому, пусть и в совместное пользование.

Известно соединение BF_3 , в котором кратность связи равна 3. Объяснить этот факт можно, если предположить, что одну связь атом фтора образовал по обменному механизму, а две другие — по донорно-акцепторному.

Галогены (кроме F) в соединениях могут проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления они проявляют при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае галогены выступают в роли восстановителя и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. При этом величина степени окисления в стационарном состоянии будет равна +1, в возбужденном — +3, +5, +7.

Фтор не может проявлять положительную степень окисления, так как, являясь самым электроотрицательным элементом в химических реакциях, он всегда забирает электроны от других ато-

мов, выступая только в роли окислителя, и во всех соединениях проявляет степень окисления -1 .

По этой причине получить F_2 из фторидов химическим путем (с помощью атомов другого элемента, т. е. окислением $2F^- - 2e^- = F_2^0$) нельзя. Это можно осуществить лишь электрическим путем (электролизом расплава фторида, например соли NaF).

Другие галогены отрицательную степень окисления проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов один недостающий до завершения своего внешнего слоя электрон. Величина степени окисления при этом равна -1 .

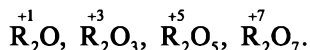
Галогены образуют с водородом соединения общего вида HR .

Это газообразные вещества ($t_{\text{кип}}(HF) \approx 16^\circ C$), хорошо растворимые в H_2O . Их водные растворы обладают кислотными свойствами, причем сила этих кислот в ряду HF , HCl , HBr , HI возрастает слева направо. Самой слабой кислотой является HF , самой сильной — HI . Это связано с тем, что в группе сверху вниз увеличиваются радиусы атомов галогенов, из-за чего ослабляется прочность связи $R-H$ (так как ее длина возрастает) и ионы H^+ легче отщепляются.

Фтороводородная, или плавиковая, кислота HF в определенной мере является более слабой, чем все остальные галогеноводородные кислоты и из-за способности ее молекул к образованию ассоциатов типа $(HF)_n$ (где n изменяется от 1 до 8) за счет образования водородных связей:



С кислородом галогены (кроме F) могут образовать четыре вида оксидов:

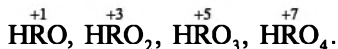


(Для хлора получены оксиды Cl_2O , Cl_2O_7 ; для брома — Br_2O ; для йода — I_2O , I_2O_5 , I_2O_7 . Оксид R_2O_3 в свободном виде не выделен ни для одного галогена.)

Для хлора получены оксиды ClO_2^{+4} и ClO_3^{+6} , в которых он проявляет нехарактерные для него степени окисления $+4$ и $+6$. Это валентноненасыщенные соединения, склонные к димеризации. Они обладают парамагнитными свойствами, поскольку атомы хлора в них содержат неспаренный электрон.

Все оксиды получают не при непосредственном взаимодействии простых веществ галогенов с кислородом, а косвенным пу-

тем. Это кислотные оксиды. При растворении в H_2O они образуют кислоты общего вида:



Для каждого элемента по мере увеличения его степени окисления сила кислот в этом ряду возрастает слева направо. Сила же кислот, в которых элементы проявляют одинаковую степень окисления, в группе сверху вниз уменьшается. Например, в ряду: $H\overset{+1}{Cl}O, H\overset{+1}{Br}O, H\overset{+1}{I}O$ — самой сильной кислотой является $HClO$. Это связано с увеличением металлических свойств у галогенов в группе сверху вниз, что в свою очередь приводит к усилению основных свойств их кислородсодержащих соединений.

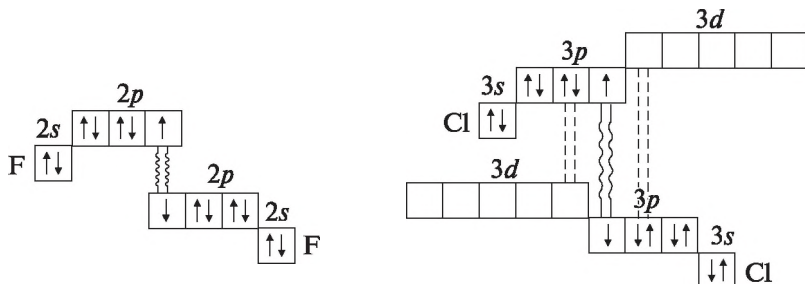
Фтор с кислородом образует соединения $\overset{+2}{O}\overset{-1}{F}_2$ и $\overset{+1}{O}_2\overset{-1}{F}_2$, в которых O проявляет положительную степень окисления +2 или +1, поэтому данные вещества оксидами не являются. Как и все кислородсодержащие соединения галогенов, они также в основном получаются косвенным путем.

Галогены образуют простые вещества (с теми же названиями), молекулы которых состоят из двух атомов, связанных одинарной ковалентной связью, причем F_2 и Cl_2 при обычных условиях — газы, Br_2 — жидкость, I_2 — твердое вещество.

Прочность связи в молекулах простых веществ от хлора к йоду уменьшается. Из этой закономерности выпадает F_2 , прочность связи у которого значительно меньше прочности связи в молекуле Cl_2 (см. табл. 2).

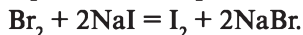
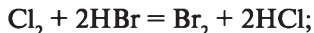
Такие аномальные свойства фтора можно объяснить отсутствием вакантного d -подуровня на внешнем электронном слое его атомов.

Атомы же хлора и других галогенов имеют свободные d -орбитали и поэтому между ними в молекулах простых веществ имеет место дополнительное донорно-акцепторное взаимодействие, упрочняющее связь. Это показано на следующей схеме:

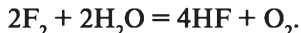


Как следует из табл. 2, энергия ионизации, энергия сродства к электрону и относительная электроотрицательность у атомов галогенов в группе сверху вниз уменьшаются. В соответствии с этим неметаллические свойства галогенов, а значит, и окислительная способность их атомов и образуемых ими простых веществ в группе сверху вниз тоже будут уменьшаться.

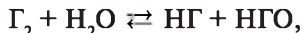
Каждый выше стоящий галоген может вытеснять ниже стоящие из их соединений с водородом и металлами. Так, например, Cl_2 может вытеснить Br_2 и I_2 , а Br_2 может вытеснить только I_2 :



Эти реакции протекают, как правило, в водных растворах, поэтому в них не участвует F_2 , так как он энергично разлагает воду:



Остальные галогены сравнительно мало растворимы в H_2O и в еще меньшей степени обратимо взаимодействуют с ней по схеме:



причем при переходе от хлора к йоду равновесие данной реакции все более смещается влево, и для I_2 она уже практически нехарактерна.

Растворы Cl_2 и Br_2 в воде называются хлорной и бромной водой соответственно. Кроме самих галогенов в этих растворах присутствуют продукты их взаимодействия с H_2O , что придает им определенные специфические свойства.

ХЛОР

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

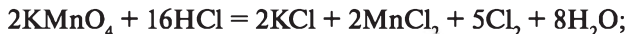
Хлор — это неметалл. Он является довольно распространенным элементом в природе (11-е место по массе и 12-е по числу атомов среди всех элементов). На Земле он встречается главным образом в связанном виде и входит в состав солей хлороводородной кислоты: KCl , NaCl , MgCl_2 и др. Они образуют самостоятельные месторождения на суше и в больших количествах растворены в водах морей и океанов. В природных соединениях хлор находится в виде изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , молярные доли которых равны 75,53 % и 24,47 % соответственно. Важнейшими минералами, содержащими хлор, являются галит (каменная или поваренная соль) NaCl , сильвит (или сильвин) KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В свободном состоянии в природе хлор не встречается, в небольших количествах может содержаться в вулканических газах, выделяющихся при извержении вулканов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Хлор образует простое вещество Cl_2 (с таким же названием). Это газ желто-зеленого цвета с резким запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха, плохо растворим в H_2O (0,7 г на 100 г H_2O при 20 °С), но зато хорошо — в неполярных органических растворителях (например, в CCl_4). Хлор чрезвычайно ядовит и поражает органы дыхания. Аллотропных модификаций нет.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

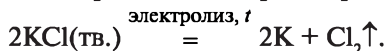
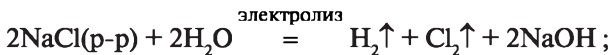
В лаборатории Cl_2 получают действием на соляную кислоту KMnO_4 , MnO_2 , KClO_3 :





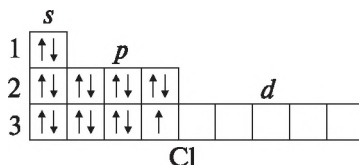
Могут быть использованы и другие окислители: PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

В промышленности Cl_2 получают электролизом растворов или расплавов хлоридов (NaCl , KCl)

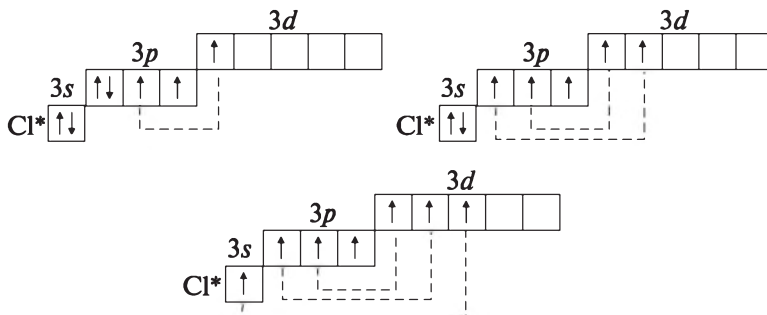


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Элемент Cl в таблице Менделеева находится в третьем периоде, VIIA-группе. Порядковый номер – 17. Заряд ядра – +17. Вокруг ядра вращается 17 электронов. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:



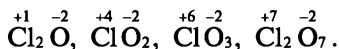
На внешнем электронном слое находится только один неспаренный электрон. Следовательно, в обычном состоянии атом Cl в соединениях будет проявлять валентность 1, образуя только одну ковалентную связь по обменному механизму. Однако в возбужденном состоянии число неспаренных электронов может увеличиваться до 3, 5 или 7 за счет распаривания электронных пар, и в этом случае валентность хлора будет равна 3, 5 или 7:



Хлор в соединениях может проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

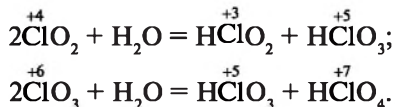
Положительную степень окисления он будет проявлять при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сам (F, O, N). В этом случае хлор выступает в роли восстановителя и отдает с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления равна при этом или +1 (в невозбужденном состоянии) или +3, +5, +7 (в возбужденном состоянии).

Из соединений такого рода для хлора наиболее известны его кислородные соединения. Хотя непосредственно между собой Cl_2 и O_2 не взаимодействуют, однако косвенным путем можно синтезировать четыре оксида:



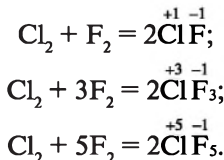
Это кислотные оксиды. При растворении в H_2O они образуют соответствующие кислоты: $\overset{+1}{\text{HClO}}$, $\overset{+3}{\text{HClO}}_2$, $\overset{+5}{\text{HClO}}_3$, $\overset{+7}{\text{HClO}}_4$.

В оксидах ClO_2 и ClO_3 атомы хлора являются валентно-ненасыщенными и содержат на внешнем слое один неспаренный электрон, проявляя тем самым нехарактерную для них степень окисления +4 и +6. Эти оксиды неустойчивы, склонны к димеризации, в водных растворах диспропорционируют с образованием двух кислот:

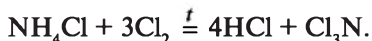


Отрицательную степень окисления хлор проявляет при взаимодействии с менее электроотрицательными элементами, чем сам (S, C, P, H, Si, металлы). В этом случае он выступает в роли окислителя и забирает от атомов других элементов один недостающий до завершения внешнего слоя электрон. Величина степени окисления при этом равна -1.

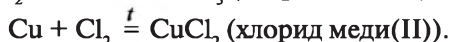
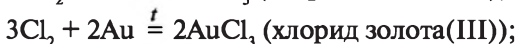
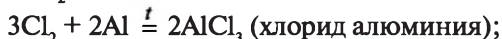
При непосредственном взаимодействии Cl_2 и F_2 , в зависимости от условий, могут образоваться три различных фторида:



Из соединений хлора с азотом наиболее известен $\overset{+1}{\text{Cl}}_3 \overset{-3}{\text{N}}$ (нитрид хлора), однако его получают косвенным путем:

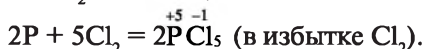
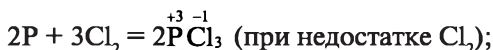
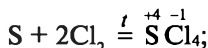


Хлор при нагревании реагирует практически со всеми металлами (в том числе и с золотом), образуя соли хлороводородной кислоты:

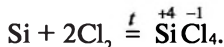


При нагревании с серой и фосфором Cl_2 в зависимости от условий образует несколько соединений, в которых эти элементы проявляют различную степень окисления:

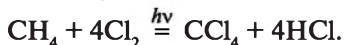
$\text{S} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t} \overset{+2}{\text{S}}\text{Cl}_2$ (неустойчивое соединение и при образовании в избытке Cl_2 переходит в SCl_4 ; $\text{SCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SCl}_4$):



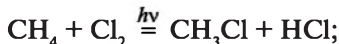
При нагревании с Si хлор образует тетрахлорид кремния:



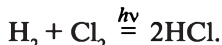
С углеродом хлор образует аналогичное соединение CCl_4 (четырёххлористый углерод, или тетрахлорид углерода). Однако его получают косвенным путем:



Это цепная реакция, которая протекает по радикальному механизму. При ее осуществлении происходит последовательное замещение атомов водорода в молекуле метана на атомы хлора:



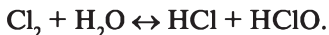
Хлор при облучении ультрафиолетом энергично реагирует с водородом:



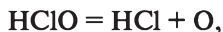
Это тоже цепная реакция, протекающая по радикальному механизму.

Хлор вступает во взаимодействие и со сложными веществами, проявляя главным образом окислительные свойства.

Так, при растворении в воде Cl_2 частично реагирует с ней, образуя две кислоты – соляную и хлорноватистую:



Эта реакция является обратимой, и ее равновесие сильно смещено в левую сторону. Образующаяся хлорноватистая кислота HClO неустойчива и уже при обычных условиях (особенно на свету) разлагается с выделением атомарного кислорода:



который значительно усиливает окислительные свойства хлорной воды. В ней погибают микроорганизмы, обесцвечиваются органические красители.

При нагревании HClO разлагается иначе:

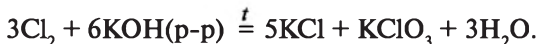


При взаимодействии Cl_2 с водным раствором щелочи вместо кислот образуются их соли и выход продуктов резко возрастает, так как реакция становится необратимой:



Раствор Cl_2 в водном KOH или NaOH называют *жавелевой водой*.

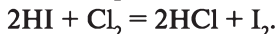
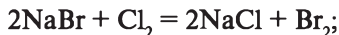
Если пропускать Cl_2 в горячий раствор щелочи, то вместо гипохлорита образуется хлорат:



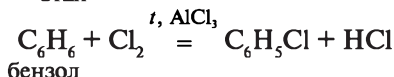
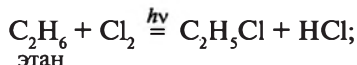
При растворении Cl_2 в холодном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется *белильная*, или *хлорная известь*, представляющая собой смесь CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{ClO})_2$:



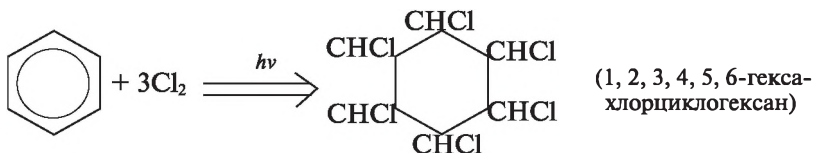
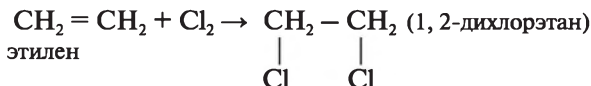
Хлор может вытеснять Br_2 и I_2 из их соединений с металлами и водородом:



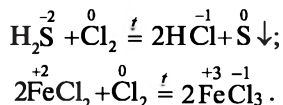
Хлор может также замещать атомы Н в молекулах органических соединений (алканах, аренах):



или присоединяться по месту разрыва кратной связи:



Хлор является достаточно сильным окислителем и может окислять многие сложные вещества, в составе которых есть атомы с промежуточной или низшей степенью окисления:



ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Хлор применяют в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов и других соединений. Большое количество хлора используется в органическом синтезе, для отбеливания тканей и целлюлозы, идущей на производство бумаги. Кислородные соединения хлора применяют для стерилизации питьевой и обеззараживания сточных вод, в качестве дезинфицирующих средств. Однако во многих странах производные хлора для этих целей законодательно запрещены из-за возможности образования в питьевой воде высокотоксичных химических соединений диоксинов.

Хлорсодержащие органические растворители (четырёххлористый углерод, дихлорэтан) используются для экстракции жиров. Некоторые хлорорганические продукты находят применение в сельском хозяйстве в качестве пестицидов. На основе органических соединений хлора получают различные полимеры, пластмассы, синтетические волокна и др.

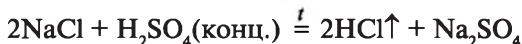
ХЛОРОВОДОРОД. СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

ХЛОРОВОДОРОД

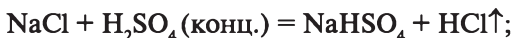
Хлороводород (HCl) — это газ, бесцветный, тяжелее воздуха, с характерным запахом, ядовит, хорошо растворим в H₂O (при 0 °С в 1 дм³ H₂O растворяется более 500 дм³ HCl). Водные растворы хлороводорода называются *хлороводородной* или *соляной кислотой*.

Получают хлороводород:

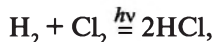
1) действием концентрированной H₂SO₄ на твердый хлорид натрия (сульфатный способ):



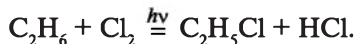
или при слабом нагревании:



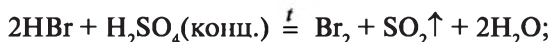
2) путем непосредственного взаимодействия H₂ и Cl₂ между собой (синтетический способ):

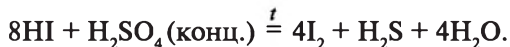


3) путем хлорирования углеводородов (в этом случае хлороводород образуется в большом количестве как побочный продукт):

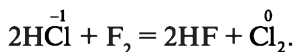


Следует отметить, что первым способом можно получить еще и HF, однако HBr и HI в таких случаях не образуются, так как они обладают гораздо большими восстановительными свойствами и в условиях реакции окисляются концентрированной H₂SO₄ до свободных галогенов:



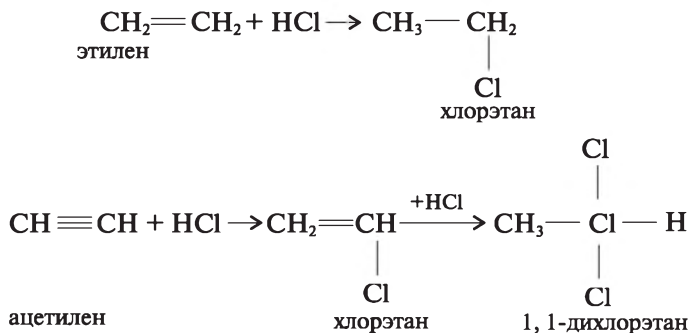


Атомы хлора в HCl находятся в своей низшей степени окисленности -1 , поэтому за счет их хлороводород в окислительно-восстановительных реакциях может выступать только в роли восстановителя:

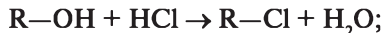


Важным свойством хлороводорода является взаимодействие его с органическими веществами:

1) присоединение по месту разрыва двойной или тройной связи:



2) замещение OH -группы в молекулах спиртов:

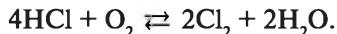


3) взаимодействие с NH_3 и аминами, с образованием солей аммония:



Сухой хлороводород при обычных условиях кислотными свойствами практически не обладает. Это присуще его водным растворам.

При достаточно сильном нагревании ($t = 600^\circ\text{C}$) хлороводород горит в кислороде:



СОЛЯНАЯ КИСЛОТА

Физические свойства

Соляная кислота (HCl) — это одноосновная бескислородная сильная кислота. В разбавленных водных растворах диссоциирует в одну стадию и практически полностью:

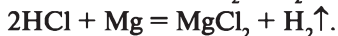
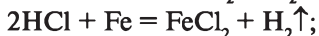
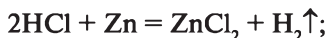


Образуется соляная кислота при растворении хлороводорода в H_2O . Максимальная массовая доля HCl в растворе при атмосферном давлении обычно не превышает 37–38 %. Концентрированная соляная кислота ($w \geq 35 \%$) на воздухе в присутствии паров воды «дымит» вследствие выделения хлороводорода, который образует с водяными парами воздуха туман, состоящий из мелких капелек соляной кислоты, поэтому при работе с концентрированной HCl нужно соблюдать строгие меры предосторожности, использовать респираторы.

Растворы соляной кислоты кислы на вкус, окрашивают индикатор лакмус в красный цвет, разъедают текстильные ткани, при попадании на кожу вызывают ожоги различной степени тяжести (в зависимости от концентрации кислоты).

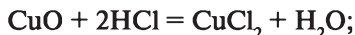
Химические свойства

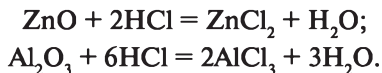
Важным свойством HCl является ее взаимодействие с металлами. Это окислительно-восстановительная реакция. В роли восстановителя выступают атомы металлов, в роли окислителя — ионы H^+ , образующиеся при диссоциации кислоты. По этой причине HCl взаимодействует только с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. При этом образуется соль и выделяется H_2 (Fe и Cr окисляются только до Fe^{2+} и Cr^{2+}):



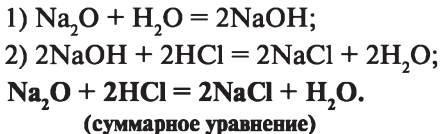
Так как HCl является сильной кислотой, то концентрация ионов H^+ в ее растворах высокая и взаимодействие кислоты с металлами протекает с большой скоростью.

С оксидами металлов соляная кислота образует соль и воду (причем реагирует с оксидами металлов, стоящих в ряду напряжений как до водорода, так и после):

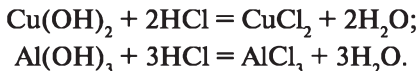




Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с разбавленными растворами кислоты могут реагировать в две стадии. Например:



Соляная кислота взаимодействует с гидроксидами металлов:



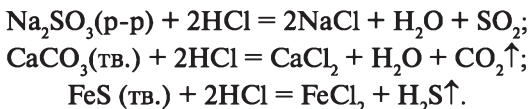
Эти реакции называются реакциями нейтрализации. При взаимодействии HCl с растворами щелочей в сокращенном ионном виде они записываются так:



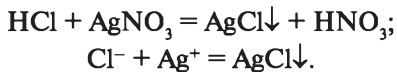
Соляная кислота реагирует с NH_3 :



Соляная кислота реагирует как с растворами солей слабых кислот, так и со многими твердыми нерастворимыми солями этих же кислот:

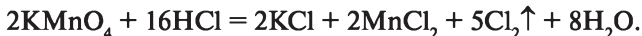


Качественной реакцией на соляную кислоту и ее соли является взаимодействие с растворимой солью серебра, например:

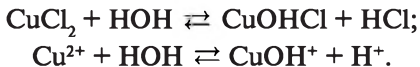


При этом образуется белый осадок — хлорид серебра, нерастворимый в сильных кислотах.

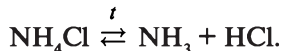
При взаимодействии с растворами сильных окислителей соляная кислота за счет атомов Cl, находящихся в своей низшей степени окисления -1 , может выступать в роли восстановителя и окисляется обычно до Cl_2 :



Соли соляной кислоты называются *хлоридами*. Они почти все хорошо растворяются в H_2O . Гидролизу при этом подвергаются только соли, образованные слабым основанием. Их растворы имеют кислую реакцию:



Многие соли соляной кислоты при нагревании плавятся без разложения вплоть до температуры кипения и могут даже переходить в газовую фазу. В то же время хлорид аммония при нагревании обратимо разлагается на HCl и NH_3 :



ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Наибольшее применение среди хлоридов имеют:

$NaCl$ — приправа к пище, сырье для получения $NaOH$, Cl_2 , HCl , соды и др.;

KCl — ценное калийное удобрение;

$ZnCl_2$ — пропитка древесины для предохранения от гниения;

$CaCl_2$ — используют в медицине и для сушки газов, органических жидкостей;

$AlCl_3$ — катализатор в органических синтезах;

$HgCl_2$ — дезинфицирующее средство, протравливание семян;

$AgCl$ — используют в фотографии.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

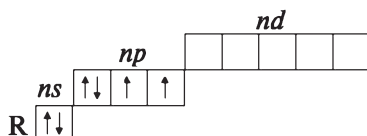
В VIA-группу входят следующие элементы: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po (последний является радиоактивным, период полураспада наиболее стабильного изотопа равен ≈ 140 сут). Все эти элементы (за исключением полония) носят общее название «халькогены», что означает «образующие руды». Халькогены относятся к семейству *p*-элементов.

Кислород и сера широко распространены в природе и встречаются как в свободном состоянии, так и в связанном виде. Селен и теллур представлены гораздо реже (их массовая доля в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ % соответственно) и существуют главным образом в связанном виде.

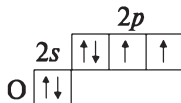
Каждый халькоген состоит из нескольких нерадиоактивных нуклидов, причем их число у элементов в группе возрастает сверху вниз. Так, для кислорода известны три стабильных нуклида, а для теллура — восемь.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНОВ

Электронно-графическая формула внешнего энергетического уровня для атомов элементов VIA-группы выглядит следующим образом:

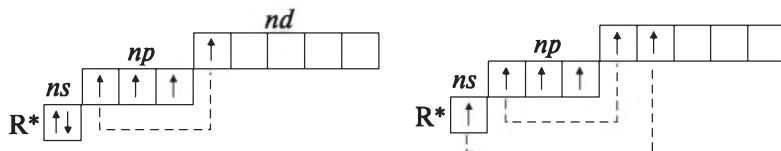


Атомы кислорода отличаются от атомов всех остальных элементов VIA-группы тем, что у них на внешнем слое отсутствует *d*-подуровень:



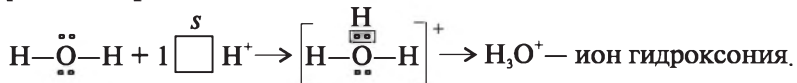
В невозбужденном состоянии атомы халькогенов имеют на внешнем слое по два неспаренных электрона, поэтому они могут образовать две ковалентные связи по обменному механизму. Их валентность в этом случае будет равна 2.

При возбуждении число неспаренных электронов увеличивается до четырех или шести за счет распаривания электронных пар:



Соответственно и возможные значения валентности также будут равны при этом 4 или 6.

Кислород, в отличие от всех остальных халькогенов, в соединениях обычно проявляет только валентность 2, так как у его атомов на внешнем слое нет вакантных *d*-орбиталей и электронные пары не могут распариться. Однако в некоторых соединениях (H_3O^+) валентность кислорода может быть равна 3. Дополнительная третья связь образуется не по обменному, а по донорно-акцепторному механизму, причем атомы O выступают в роли донора электронной пары:



Все элементы VIA-группы (кроме полония) — типичные неметаллы, хотя и менее активны, чем галогены, поэтому в своих соединениях они могут проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления халькогены проявляют при взаимодействии с более электроотрицательными элементами, чем сами. В этом случае они выступают в роли восстановителей и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом может быть равна +2 (в невозбужденном состоянии), +4 или +6 (в возбужденном состоянии).

Степень окисления +2 для халькогенов мало характерна. Такие их соединения обычно неустойчивы и в момент образования легко превращаются в соединения, где степень окисления данных элементов равна +4. Однако с увеличением порядкового номера элемента в группе устойчивость этих соединений несколько возрастает.

Кислород – второй по электроотрицательности элемент только в соединениях со фтором ($F_2\overset{+2}{O}$, $F_2\overset{+1}{O}_2$) проявляет положительную степень окисления +2 или +1.

Отрицательную степень окисления атомы элементов VIA-группы проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае они выступают в роли окислителей и забирают от других атомов два недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина их степени окисления при этом равна –2.

С водородом халькогены образуют соединения вида H_2R . В обычных условиях это газообразные вещества. Исключение составляет H_2O , которая за счет межмолекулярных водородных связей находится в жидком агрегатном состоянии.

Термическая устойчивость водородных соединений в группе уменьшается сверху вниз.

При растворении в H_2O халькогеноводороды проявляют слабые кислотные свойства, отщепляя ионы H^+ , причем диссоциация протекает преимущественно по первой стадии:



В группе сверху вниз сила этих кислот возрастает, что объясняется уменьшением прочности связи $R-H$ из-за увеличения радиусов атомов халькогенов (табл. 3).

Так, H_2S является одной из самых слабых минеральных кислот ($K_{i\text{ дис.}} = 6 \cdot 10^{-8}$), а для H_2Te величина $K_{i\text{ дис.}} = 2 \cdot 10^{-3}$.

С кислородом халькогены могут образовать три вида оксидов: RO , RO_2 , RO_3 .

Оксид RO для большинства халькогенов является неустойчивым и в момент образования превращается в RO_2 . Так, выделенный SO уже при обычных условиях быстро распадается:



Оксиды RO_2 и RO_3 являются кислотными оксидами, которым соответствуют кислоты общего вида H_2RO_3 и H_2RO_4 . Сила этих кислот в подгруппе сверху вниз закономерно уменьшается, что объясняется увеличением в аналогичном направлении метал-

лических свойств у элементов и, как следствие этого, возрастанием основности их кислородсодержащих соединений. При этом для каждого элемента кислота H_2RO_4 является более сильной, чем кислота H_2RO_3 , так как в первом случае халькогены имеют большую степень окисления (+6), чем во втором (+4).

Таблица 3

Некоторые физические свойства атомов элементов VIA-группы и образуемых ими наиболее устойчивых аллотропных модификаций

Физические свойства	O	S	Se	Te
Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137
Энергия ионизации атома, кДж/моль	1300	1000	940	870
Энергия сродства к электрону, кДж/моль	140	200	195	190
Относительная электроотрицательность	3,5	2,6	2,5	2,1
Плотность простого вещества, г/см ³	0,0014	2,06	4,82	6,25
Агрегатное состояние простого вещества при н. у.	Газ	Тв. тело	Тв. тело	Тв. тело
Температура плавления простого вещества, °С	−218,9	119,3	220	450

Как следует из табл. 2 и 3, величины энергии ионизации, энергии сродства к электрону, электроотрицательности у элементов VIA-группы меньше, чем у галогенов, но, как и для галогенов, значения этих величин в группе сверху вниз уменьшаются, что свидетельствует об ослаблении неметаллических свойств элементов и их простых веществ (а значит, и их окислительной и реакционной способности) при переходе от кислорода к теллуру.

К ИСЛОРОД

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Кислород — это неметалл. Он является самым распространенным элементом на Земле. Массовая доля его атомов в земной коре составляет 49,5 %, а мольная доля — около 55 %.

Природный кислород состоит из трех стабильных нуклидов: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$, массовые доли которых равны 99,759; 0,037 и 0,204 % соответственно.

В природе кислород существует как в свободном, так и в связанном виде.

В свободном виде, образуя простое вещество O_2 (с тем же названием), он входит в состав атмосферы, составляя в ней ~21 % по объему и ~23 % по массе.

В связанном виде кислород входит в состав многочисленных сложных неорганических и органических соединений, главными из которых являются H_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2SO_4 , *алюмосиликаты, углеводы, липиды, белки* и др.

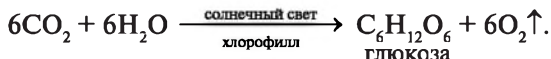
Кислород составляет до 85 % массы тканей растений, животных и человека.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Элемент кислород (O) образует две аллотропные модификации, которые различаются числом атомов в молекуле: O_2 (кислород) и O_3 (озон).

Наиболее устойчивой аллотропной модификацией является кислород (O_2). Это газ, не имеющий цвета, вкуса, запаха, в 1,1 раза тяжелее воздуха, поддерживает дыхание, горение, плохо растворим в H_2O . При 20 °C 100 объемов H_2O растворяет ~3 объема кислорода. Кислород сжижается при температуре -184 °C, превращаясь в жидкость голубого цвета.

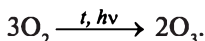
Практически весь свободный O_2 нашей планеты возник и сохраняется благодаря деятельности растений, выделяющих его в процессе фотосинтеза:



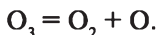
Эта реакция лежит в основе круговорота кислорода в природе.

Озон тоже газ, но голубоватого цвета, с характерным резким запахом, тяжелее воздуха, в H_2O растворяется плохо, но примерно в 5 раз лучше, чем O_2 .

В атмосфере озон образуется при грозовых разрядах или при облучении ионизирующим излучением (космическим):



Озон неустойчив и легко распадается на молекулярный (O_2) и атомарный (O) кислород:



Эта реакция обеспечивает более сильные окислительные свойства озона по сравнению с O_2 . Как сильный окислитель, озон используется для обеззараживания H_2O , дезинфекции воздуха. Однако в отличие от кислорода озон ядовит. Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное $10^{-5}\%$ (по объему). При этой концентрации уже хорошо ощущается его запах.

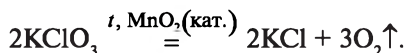
Источниками озона в помещении могут быть работающие приборы, в которых происходит высоковольтный электрический разряд — ксероксы, лазерные принтеры, а также установки ультрафиолетового и рентгеновского излучения.

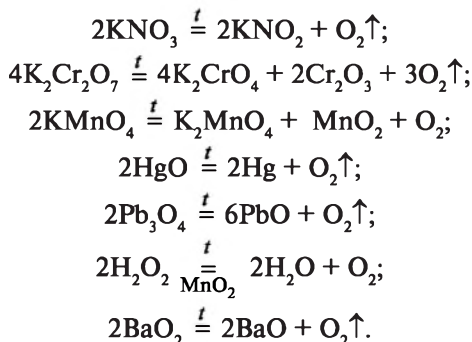
Превышение содержания озона приводит к появлению головной боли, раздражению слизистой оболочки дыхательных путей и глаз, ослаблению сердечной деятельности. В связи с этим такие комнаты необходимо часто проветривать.

В приземном слое атмосферы содержание озона обычно лежит в пределах 10^{-7} – $10^{-6}\%$ по объему.

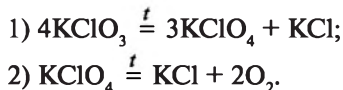
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА

В лаборатории кислород (O_2) получают разложением ряда солей, оксидов и пероксидов:

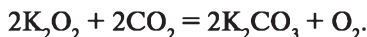




При нагревании KClO_3 без катализатора реакция протекает в две стадии и при более высокой температуре:



Пероксиды щелочных металлов используют на космических станциях и подводных лодках для регенерации O_2 и связывания выдыхаемого углекислого газа:



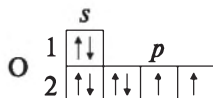
В промышленности (и в лаборатории) O_2 получают при электролизе H_2O (в присутствии сильных электролитов):



Однако большую часть O_2 в промышленности получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. При этом азот, обладающий более низкой температурой кипения, испаряется, а жидкий O_2 остается.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

Химический элемент О в таблице Менделеева имеет порядковый номер 8 и находится во втором периоде в VIA-группе. Заряд ядра — +8, вокруг ядра вращается 8 электронов. Графическая электронная формула выглядит так:



На внешнем энергетическом уровне атома кислорода в невозбужденном состоянии находятся 2 неспаренных электрона. Следовательно, в этом случае в соединениях кислород будет проявлять валентность, равную 2.

В возбужденном состоянии число неспаренных электронов увеличиться не может, так как на внешнем слое у атома O нет вакантных орбиталей. Однако в некоторых соединениях (H_3O^+ , CO) атомы кислорода трехвалентные. Дополнительная третья связь образуется по донорно-акцепторному механизму, причем атом O выступает в роли донора электронной пары. Максимально кислород может образовать четыре ковалентные связи (две — по обменному механизму и две — по донорно-акцепторному).

Кислород в соединениях проявляет как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления элемент кислород будет проявлять только в соединениях со F (так как это единственный более электроотрицательный элемент, чем O). В таком случае атомы O выступают в роли восстановителя и отдают с внешнего слоя 2 неспаренных электрона. Величина степени окисления при этом равна +2. Непосредственно O_2 и F_2 между собой не реагируют, а их соединения $[\text{OF}_2, \text{O}_2\text{F}_2]$ обычно получают косвенным путем. Однако в условиях электроразряда фториды кислорода можно получить и прямым путем.

Отрицательную степень окисления элемент кислород проявляет в соединениях с менее электроотрицательными элементами, чем сам (Cl, N, S, C, P, H, Si, металлы). В этом случае атомы кислорода выступают в роли окислителя и забирают от других атомов два недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина их степени окисления при этом равна -2.

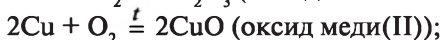
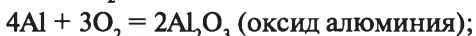
Молекула простого вещества кислорода довольно прочная, кратность связи в ней равна 2. При диссоциации молекул O_2 на два атома затрачивается 498 кДж/моль энергии.

В связи с этим при обычных условиях кислород относительно неактивен и взаимодействует лишь со щелочными, щелочноземельными металлами, алюминием. Однако его реакционная способность резко возрастает при повышении температуры. В этом случае он реагирует с большинством простых веществ, за исключением галогенов, благородных газов, золота, платины.

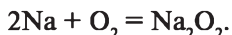
Реакции с кислородом протекают быстро, сопровождаются выделением большого количества теплоты и света, поэтому они называются *реакциями горения*. Кислород в них выполняет роль окислителя.

Наряду с горением в природе весьма распространены процессы медленного окисления веществ кислородом, без выделения света. К таковым относятся ржавление металлов, тление, гниение органических останков и дыхание.

Кислород взаимодействует почти со всеми металлами (кроме некоторых благородных: Au, Pt), образуя основные или амфотерные оксиды:



Исключение составляют щелочные металлы (кроме Li). Они, реагируя с кислородом, образуют пероксиды или надпероксиды:

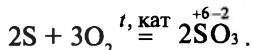


Окисляя неметаллы, O_2 образует кислотные или несолеобразующие оксиды.

При нагревании O_2 реагирует с серой:



Если эту реакцию вести в присутствии катализатора, то образуется оксид серы(VI):



С фосфором в зависимости от условий O_2 образует два кислотных оксида:



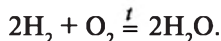
Аналогично реагирует O_2 и с углеродом:



При нагревании с кремнием образуется SiO_2 :

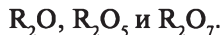


С водородом при нагревании кислород образует воду:

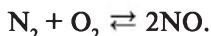


Смесь двух объемов H_2 и одного объема O_2 называется *гремучим газом* и при нагревании взрывается.

С галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2) кислород непосредственно не взаимодействует, однако косвенным путем могут быть получены неустойчивые кислотные оксиды вида:

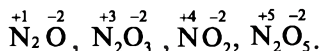


Обратимая реакция кислорода с азотом протекает при 3000—4000 °С. В этом случае образуется несолеобразующий оксид азота(II):



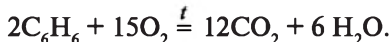
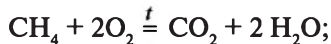
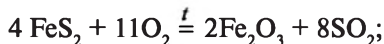
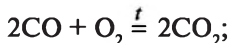
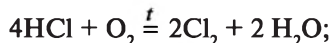
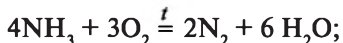
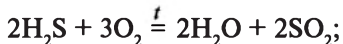
Эта реакция является эндотермической. В лаборатории ее можно осуществить с помощью электрической дуги. В природе она протекает во время грозы в канале молнии.

Кислород образует с азотом и ряд других оксидов:

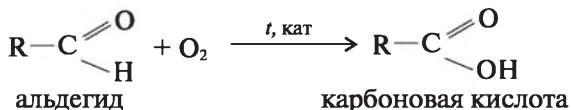


Однако они в отличие от NO получаются только косвенным путем.

Кислород может окислять и сложные соединения (органические и неорганические). При протекании этих процессов в избытке O_2 образуются оксиды тех элементов, которые входят в состав молекул сложного вещества. Однако при сжигании азотсодержащих (при отсутствии катализатора), а также галогенсодержащих соединений вместо оксидов азота и галогенов получают простые вещества этих элементов:



Кислород может окислять органические вещества, образуя из одних классов другие:



ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА

При участии O_2 совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание, в результате которого окисление кислородом белков, углеводов и жиров служит источником энергии живых организмов.

Кислород используется для интенсификации окислительных процессов в химической промышленности (производство HNO_3 , H_2SO_4 и т. д.). Он широко применяется для интенсификации металлургических процессов (при производстве стали), получения высоких температур при сварке и резке металлов (кислородно-водородное, кислородно-ацетиленовое пламя), при выполнении подземных и подводных работ, космических и высотных полетов.

Жидкий O_2 применяется как окислитель ракетного топлива.

В медицине кислород используют для облегчения дыхания больных (кислородные подушки и палатки).

ВОДА, ЖЕСТКОСТЬ H_2O . ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

НАХОЖДЕНИЕ ВОДЫ В ПРИРОДЕ

Вода является наиболее распространенным соединением на Земле. Она покрывает собой около $3/4$ земной поверхности, а ее общая масса составляет примерно $1,4 \cdot 10^{18}$ т.

Подавляющая часть воды сосредоточена в морях и океанах и содержит в себе много растворенных солей (от 3 до 35 г/л). Такая вода называется «соленой», она непригодна для питья, орошения и многих других технических целей.

Вода, содержащаяся на поверхности суши, имеет гораздо меньшее количество растворенных солей (от 0,2 до 1 г/л) и называется «пресной». Ее можно использовать для различной хозяйственной деятельности. На долю пресной воды приходится около 2,6 % от ее общих запасов, и в основном она сосредоточена в виде льда на Северном и Южном полюсах, поэтому малодоступна для человека. Доля же доступной пресной воды составляет $\sim 0,014$ % от общей массы H_2O на Земле.

Вода входит в состав всех живых и растительных организмов, где на ее долю приходится свыше 70 % по массе. Она является основой жизни и представляет собой среду, в которой протекают биохимические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Молекулы воды состоят из двух атомов водорода H и одного атома кислорода O, соединенных между собой двумя ковалентными полярными связями. На атоме O, как на более электроотрицательном, сосредоточен частичный отрицательный заряд $|\delta-| < 1$, а

на атомах Н — частичный положительный заряд $\delta+ < 1$. Молекула воды имеет угловую форму (атомы водорода по отношению к кислороду образуют угол, равный $104,5^\circ$) (рис. 4), поэтому та ее часть, где находятся атомы Н, заряжена положительно, а часть, где находится кислород, — отрицательно. Благодаря этому молекула H_2O представляет собой диполь. Из-за полярности молекул воды, растворенные в ней электролиты диссоциируют на ионы.

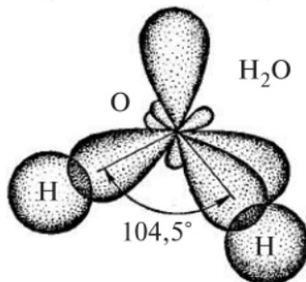
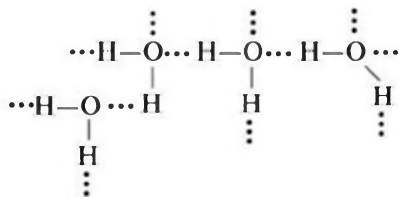


Рис. 4. Схема образования молекулы H_2O

Молекулы H_2O связаны между собой в большие ассоциаты многочисленными водородными связями, причем одна молекула воды может образовывать водородные связи с четырьмя другими молекулами. Это обеспечивает аномальность физических свойств H_2O в ряду однотипных соединений элементов VIA группы (H_2O , H_2S , H_2Se и т. д.):



Температура кипения H_2O равна 100°C , температура замерзания — 0°C . При комнатных условиях чистая H_2O — жидкость без запаха, вкуса. В тонком слое она бесцветна, однако при толщине более двух метров приобретает голубоватый оттенок. Вода является хорошим растворителем для многих веществ, поэтому чистой H_2O в природе нет. Она всегда содержит многочисленные примеси растворенных веществ. Для очистки от примесей воду доводят до кипения, образовавшиеся пары конденсируют в жидкость. Этот процесс называют *перегонкой*, а получившуюся H_2O — *дистиллированной водой*.

Вода является очень слабым электролитом и плохо распадается на ионы:



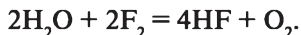
Известна изотопная разновидность воды — *тяжелая вода* D_2O . В природных водах массовое отношение $\text{D}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} \approx 1 : 6000$. Тяжелая вода имеет другие физические константы по сравнению с обычной: $t_{\text{плав.}} = 3,813^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 101,43^\circ\text{C}$; $\rho = 1,104 \text{ г/см}^3$. Растворимость большинства веществ в ней значительно ниже, чем в обычной воде. Тяжелая вода ядовита, так как замедляет биологические процессы в живых организмах.

Тяжелая вода постепенно накапливается в остатке электролита при многократном электролизе H_2O . Таким образом ее получают в промышленности. Основной потребитель тяжелой воды — ядерная энергетика, где она используется как теплоноситель и замедлитель нейтронов в атомных реакторах.

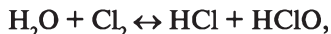
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Вода взаимодействует со многими веществами, как с простыми, так и со сложными.

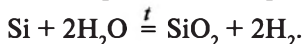
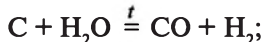
Так, например, H_2O реагирует со многими неметаллами, причем с одними из них (F_2 , Cl_2) — при нормальных условиях:



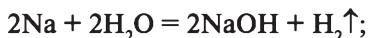
В этой реакции кроме указанных веществ могут быть получены и другие продукты: H_2O_2 , F_2O ;



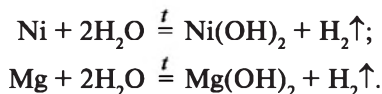
а с другими неметаллами (C, Si) — при повышенных температурах:



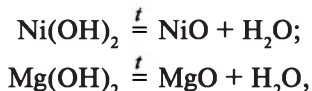
Из металлов H_2O реагирует только с теми, которые стоят в ряду напряжений до H_2 , причем со щелочными (Na, K) и щелочноземельными металлами (Ca, Ba) эта реакция бурно протекает уже при обычных условиях:



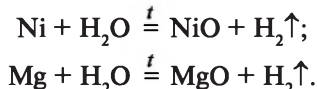
С другими металлами H_2O реагирует при высоких температурах:



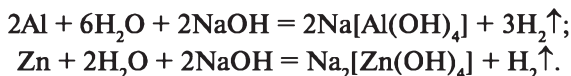
В таких условиях образующиеся гидроксиды разлагаются:



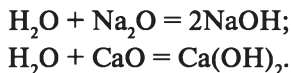
поэтому суммарное уравнение реакции будет выглядеть так:



Некоторые амфотерные металлы (Zn, Be, Al) при обычных условиях реагируют с водой в присутствии щелочи:



Уже при обычных условиях H_2O бурно взаимодействует с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов с образованием щелочей:



С оксидами большинства других металлов вода не реагирует ни при обычных условиях, ни при нагревании.

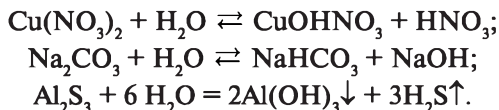
При взаимодействии с кислотными оксидами H_2O образует кислоты:



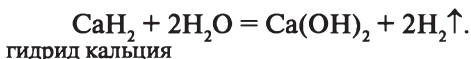
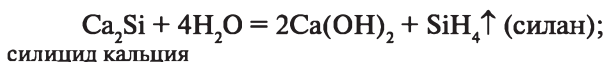
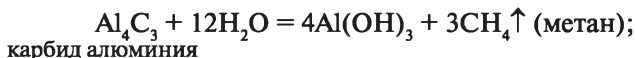
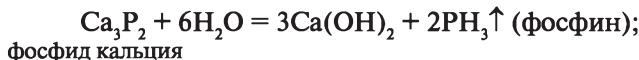
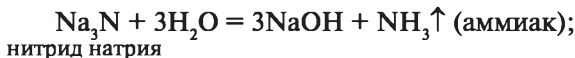
Некоторые кислотные оксиды (SiO_2) с H_2O не реагируют. В этом случае соответствующие им кислоты получают косвенным путем.

Вода вступает со многими сложными неорганическими и органическими веществами в реакции гидролитического разложения.

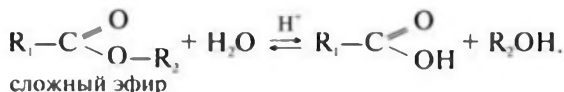
Из неорганических веществ гидролизуются H_2O прежде всего соли, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, гидриды. Соли подвергаются гидролизу, если они образованы или слабой кислотой, или слабым основанием, или и тем и другим вместе. Протекающие реакции при этом являются обратимыми, за исключением гидролиза некоторых солей, образованных и слабой кислотой, и слабым основанием:



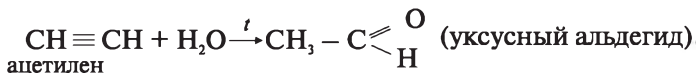
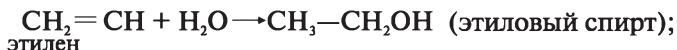
Нитриды, фосфиды, карбиды, силициды и гидриды гидролизуются полностью. При этом образуются гидроксид металла и соответствующее водородное соединение неметалла:



Из органических соединений гидролизу подвергаются сложные эфиры, белки, углеводы, нуклеиновые кислоты и другие вещества.



Вода может также присоединяться по месту разрыва кратной связи в молекулах непредельных органических соединений:

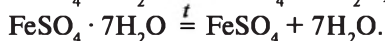
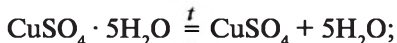


Вода может растворять в себе многие соединения. Молекулы или ионы растворенных веществ при этом окружаются в растворах оболочкой из молекул H_2O (гидратная оболочка). При осаждении веществ из растворов эти гидратные оболочки разрушаются. Некоторые вещества, высаждаясь, увлекают их из раствора и удерживают в осадках. Такие соединения называются *кристаллогидратами*, а содержащаяся в них H_2O — *кристаллизационной*. В формулах кристаллогидратов указывают, сколько молекул H_2O удерживает одна структурная единица вещества.

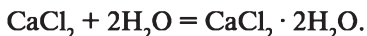
Например:



Кристаллизационная H_2O в кристаллогидратах в большинстве случаев связана непрочно и при нагревании легко испаряется:



Некоторые сухие соли вновь могут превращаться в кристаллогидраты, присоединяя H_2O , содержащуюся в воздухе:

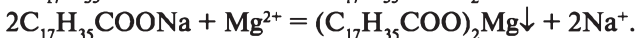
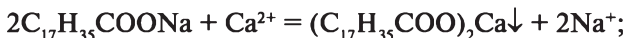


По этой причине их часто используют для сушки газов и различных органических жидкостей.

ЖЕСТКОСТЬ H_2O И СПОСОБЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

В природе чистая H_2O никогда не встречается. Она всегда содержит растворенные в себе вещества.

Под жесткостью H_2O понимают совокупность ее свойств, обусловленных содержанием в ней катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Если концентрация таких катионов велика, то воду называют *жесткой*, если мала — *мягкой*. При стирке белья жесткая H_2O ухудшает качество тканей и требует повышенной затраты мыла, которое расходуется на связывание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :



В жесткой H_2O с трудом развариваются пищевые продукты, плохо заваривается чай, теряется его вкус. Жесткая H_2O непригодна для использования в паровых котлах, так как растворенные в ней соли при кипячении образуют на стенках котлов слой накипи, который плохо проводит теплоту. Это вызывает перерасход топлива, преждевременный износ котлов. В связи с этим повышенная жесткость H_2O часто является нежелательной и от нее стараются избавиться.

Катионы Ca^{2+} обуславливают *кальциевую жесткость* H_2O , а катионы Mg^{2+} — *магниевою*. *Общая жесткость* складывается из кальциевой и магниевой, т. е. из суммарной концентрации в воде катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} и измеряется в ммоль-экв/дм³ (1 ммоль-экв/дм³ соответствует 20,04 мг/дм³ катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/дм³ катионов

Mg²⁺). Вода, в которой общее содержание катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ не превышает 2 ммоль-экв/дм³, называется мягкой, а вода, в которой общее содержание этих ионов больше 10 ммоль-экв/дм³ — жесткой. Различают также *карбонатную* и *некарбонатную* жесткость. Карбонатная жесткость вызвана наличием в H₂O растворимых гидрокарбонатов Ca(HCO₃)₂ и Mg(HCO₃)₂. Она легко устраняется кипячением, поэтому ее называют *временной жесткостью*:

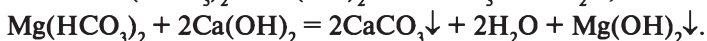
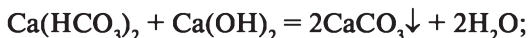


Получившийся карбонат кальция в данных условиях ($t \approx 100^\circ\text{C}$) не разлагается:

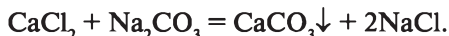


Продукты данной реакции обусловлены гидролизом солей магния при кипячении.

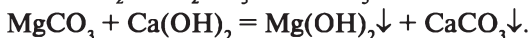
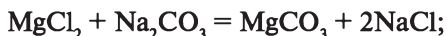
Устранить временную жесткость можно также добавлением в воду гашеной извести Ca(OH)₂. Этот метод называется известковым:



Некарбонатная жесткость H₂O обусловлена наличием в ней других растворимых солей кальция и магния (главным образом сульфатов, хлоридов). От нее избавиться сложнее и поэтому ее называют *постоянной жесткостью*. От постоянной кальциевой жесткости можно избавиться добавлением в воду соды Na₂CO₃:



Так как MgCO₃, в отличие от CaCO₃, растворим лучше, то, чтобы полностью убрать ионы Mg²⁺ из воды, кроме соды используют и известь:

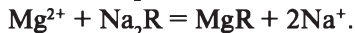
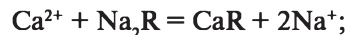


Этот метод называется *комбинированным* или *известково-содовым*. С его помощью устраняется полная жесткость H₂O (постоянная и временная).

В последнее время широкое распространение для удаления общей жесткости H₂O находит метод с применением *ионитов* — специальных веществ, имеющих полимерную структуру и способных обмениваться катионами и анионами с внешней средой. В их роли часто выступают ионообменные смолы, алюмосиликаты.

Если ионит обменивается катионами, то он называется катионитом, и его состав можно упрощенно изобразить так: Na_2R , где R^{2-} — высокомолекулярная частица, несущая отрицательный заряд, Na^+ — подвижный ион.

Если пропустить H_2O через слой катионита, то ионы Na^+ будут обмениваться на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые будут жестко удерживаться ионообменником. Схематически эти процессы можно изобразить так:



После замещения в катионите всех ионов Na^+ его регенерируют, т. е. восстанавливают ему первоначальные свойства, заменив теперь уже ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ , а затем вновь используют для устранения жесткости.

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Кроме воды, кислород с водородом образует еще одно соединение — *пероксид водорода* H_2O_2 . Его часто называют *перекисью водорода*.

Молекулы H_2O_2 сильно полярны, между ними образуются прочные водородные связи, поэтому при обычных условиях пероксид водорода — это бледно-голубая, сиропообразная жидкость ($\rho = 1,44 \text{ г/см}^3$) с довольно высокой температурой кипения ($\approx 150^\circ\text{C}$). С водой смешивается в любых соотношениях. Чаще всего используются 3- и 30%-ные растворы H_2O_2 (последний называется *пергидролем*).

Пероксид водорода является неустойчивым соединением и разлагается с выделением кислорода:



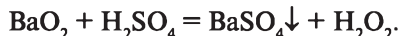
Этот процесс ускоряется при освещении и нагревании (поэтому H_2O_2 хранят в темной посуде и прохладных помещениях), а также в присутствии катализаторов (MnO_2 , угля, оксидов и солей *d*-элементов).

В водном растворе H_2O_2 является очень слабой двухосновной кислотой:

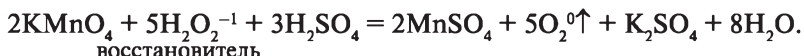
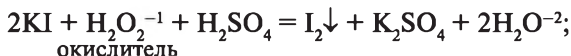


В промышленности пероксид водорода получают электролизом раствора H_2SO_4 .

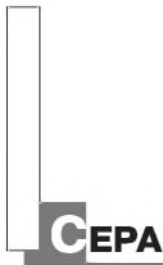
В лаборатории ее можно получить действием на пероксиды металлов разбавленной H_2SO_4 :



Кислород в H_2O_2 проявляет промежуточную степень окисления -1 , поэтому в окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее, чем восстановительные.



НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Сера — это неметалл. По распространенности в природе занимает 15-е место среди всех элементов. Массовая доля ее в земной коре составляет 0,048 % (мольная доля $\approx 0,03\%$). Сера существует в виде четырех устойчивых изотопов: $^{32}_{16}\text{S}$, $^{33}_{16}\text{S}$, $^{34}_{16}\text{S}$ и $^{36}_{16}\text{S}$, массовые доли которых равны 95,018; 0,75; 4,215 и 0,017 % соответственно.

На Земле сера встречается как в свободном виде (образует месторождения самородной серы), так и в связанном (входит в состав сульфидных и сульфатных минералов). Из сульфидных минералов наиболее распространены *цинковая обманка* ZnS , *киноварь* HgS , *галенит*, или *свинцовый блеск* PbS , *медный блеск* Cu_2S , *железный колчедан*, или *пирит* FeS_2 , *халькопирит* CuFeS_2 . Наиболее известными сульфатными минералами являются *глауберова соль*, или *мирабилит* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *гипс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *горькая*, или *английская соль* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В виде растворимых сульфатов сера присутствует в морской воде, в небольшом количестве она содержится в белках живых организмов и растений.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Простое вещество сера при обычных условиях находится в твердом агрегатном состоянии и имеет желтую или желто-коричневую окраску. Существует несколько аллотропных модификаций серы, среди которых выделяют три наиболее устойчивые: две кристаллические и одну аморфную.

Кристаллические аллотропные модификации называются ромбическая, или α -сера и моноклинная, или β -сера. Они образованы циклическими молекулами S_8 , имеющими форму короны (рис. 5). При этом ромбическая и моноклинная сера различаются формой кристаллов за счет разной упаковки молекул (рис. 5). К тому же

в ромбической сере молекулы расположены более плотно по отношению друг к другу.

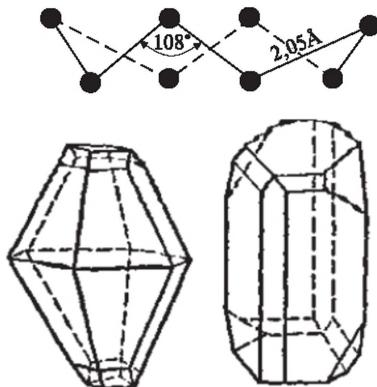


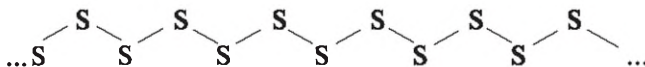
Рис. 5. Строение молекулы S₈ и форма кристаллов ромбической (α-S) и моноклинной (β-S) серы

Ромбическая сера является наиболее устойчивой при обычных условиях аллотропной модификацией. В нее самопроизвольно через некоторое время превращаются все другие модификации серы.

При температуре выше 96 °С более устойчивой становится моноклинная сера.

Если серу расплавить, нагрев ее до температуры свыше 200 °С, а затем быстро охладить, то образуется мягкая резиноподобная коричневатая масса, которая называется *пластической серой*.

В расплаве кольцевые молекулы серы разрушаются, превращаясь в линейные, которые затем соединяются между собой в длинные цепи S_n, состоящие из множества атомов серы (от нескольких тысяч до миллиона в зависимости от температуры расплава):



Пластическая сера уже через несколько часов после охлаждения становится хрупкой и постепенно превращается в ромбическую.

При нагревании свыше 445 °С расплав серы закипает. При этом происходят многочисленные разрывы связей в полимерных цепях и в зависимости от температуры в парах серы наблюдаются молекулы S₈, S₆, S₄ и S₂. При температуре выше 1500 °С молекулы S₂ диссоциируют на атомы.

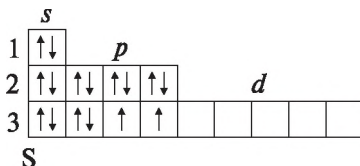
При обычных условиях сера практически не растворяется в H_2O и не смачивается ею. Несколько лучше она растворяется в неполярных растворителях, бензине и особенно хорошо в сероуглероде CS_2 .

Сера плохо проводит электрический ток и теплоту.

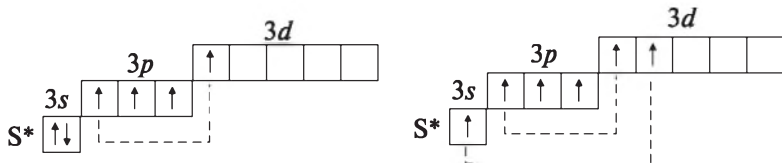
Все аллотропные модификации серы при записи уравнений химических реакций для упрощения обозначаются буквой S.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Химический элемент сера в таблице Д.И.Менделеева находится в третьем периоде, VIA-группе. Порядковый номер — 16. Заряд ядра равен +16. Вокруг ядра вращается $16e^-$. Графическая электронная формула выглядит так:



На внешнем слое у атома серы находятся два неспаренных электрона. Значит, в своих соединениях в невозбужденном состоянии сера проявляет валентность 2. В возбужденном состоянии число неспаренных электронов на внешнем слое атома может увеличиваться за счет распаривания электронных пар до 4 или 6.



Соответственно и значения валентности серы в этом случае тоже будут равны 4 или 6.

В химических соединениях сера может проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

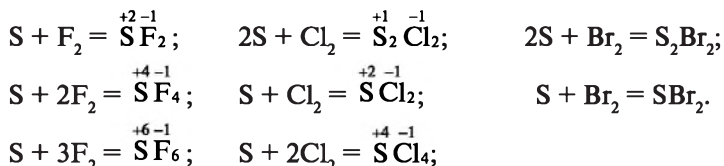
Положительную степень окисления атомы серы проявляют при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сами (F, O, Cl). В этом случае они выступают в роли восстановителя и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом

будет равна +2 (в стационарном состоянии), +4 или +6 (в возбужденном состоянии). Степень окисления +2 в соединениях встречается очень редко, так как такие соединения в большинстве своем неустойчивы и в момент образования тут же превращаются в соединения, в которых степень окисления серы равна +4. Исключением составляют вещества вида $S\text{Hal}_2$ (где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ или Br).

Отрицательную степень окисления атомы серы проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами (C, P, H, Si, металлы). При этом они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов два недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления при этом равна -2.

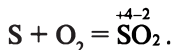
Сера может образовывать в соединениях частицы перекисного типа S_n^{2+} или S_n^{2-} , из которых наиболее распространены S_2^{2+} ($-\overset{+1}{S}-\overset{+1}{S}-$: S_2F_2 , S_2Cl_2) и S_2^{2-} ($-\overset{-1}{S}-\overset{-1}{S}-$: H_2S_2 , Me_2S_2 , MeS_2).

Сера при взаимодействии с галогенами (Cl_2 , F_2 , Br_2) в зависимости от условий проведения реакции и проявляемой степени окисления может образовать несколько разных веществ:

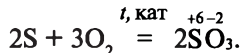


При этом способность серы соединяться с галогенами в ряду F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 быстро уменьшается и ее йодистое производное получить не удастся.

С кислородом сера при нагревании образует два оксида. В отсутствие катализатора получается оксид серы(IV):

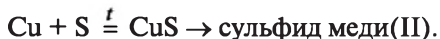
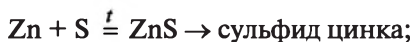
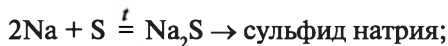


При сжигании в присутствии катализатора (V_2O_5 или Pt) образуется оксид серы(VI):

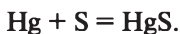


Оба эти оксида являются кислотными и им соответствуют кислоты $H_2\overset{+4}{S}\overset{-2}{O}_3$ и $H_2\overset{+6}{S}\overset{-2}{O}_4$.

При нагревании сера взаимодействует почти со всеми металлами (кроме некоторых благородных: Au, Pt), образуя сульфиды — соли сероводородной кислоты:

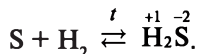


С ртутью реакция становится возможной уже при комнатной температуре:

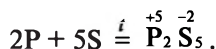
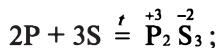


В связи с этим серу можно использовать для нейтрализации пролитой в помещении ртути, пары которой являются ядовитыми.

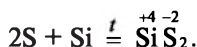
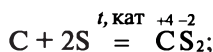
При нагревании с H_2 сера образует сероводород — газ с характерным запахом тухлых яиц (реакция является обратимой, и при повышении температуры ее равновесие в сильной мере смещается в левую сторону):



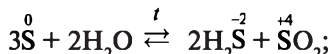
При нагревании с фосфором сера образует несколько сульфидов сложной структуры, состав которых в простейшем виде можно представить как P_2S_3 и P_2S_5 :



С углеродом и кремнием при нагревании сера образует соответственно сероуглерод и сульфид кремния:

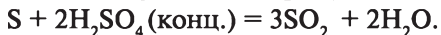
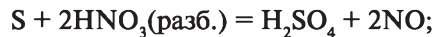


При нагревании в кипящей воде и особенно в кипящих растворах щелочей сера диспропорционирует:



Сера может окисляться многими сильными окислителями, например азотной кислотой, концентрированной серной:





ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

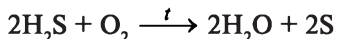
В промышленности серу получают либо из ее самородных месторождений (основной метод), либо из соединений.

При получении серы по первому способу технологический процесс сводится к отделению серы от смешанных с нею пород (песка, глины и т. п.). Это обычно достигается путем плавления серы в результате обработки руды нагретым до 140–150 °С водяным паром.

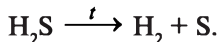
Получаемая таким образом сера часто содержит посторонние примеси. Для очистки ее подвергают перегонке в специальных печах, в которых пары серы быстро охлаждаются и оседают на стенках в виде мельчайших пылинок (*«серного цвета»*).

Основным сырьем для получения серы в промышленности химическим путем являются H_2S и SO_2 .

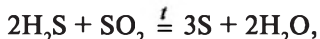
Из H_2S серу получают окислением при недостатке O_2 :



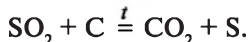
или его разложением:



Перспективным методом получения серы является взаимодействие между собой сероводорода и сернистого газа в присутствии небольшого количества паров H_2O в качестве катализатора:



а также восстановление оксида серы(IV) углеродом:



Сероводород и SO_2 образуются в качестве побочных продуктов в металлургии, нефтяной и газовой промышленности, при производстве кокса.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ

Сера широко используется в народном хозяйстве. Она служит сырьем для получения серной кислоты, сероуглерода, инсекти-

цидов и фунгицидов. Используют серу для вулканизации каучука при производстве резины и эбонита. В виде серного цвета (мелко-дисперсного порошка) серу применяют для уничтожения некоторых вредителей растений, для производства спичек, пороха, светящихся составов, искусственного шелка, в органическом синтезе. В медицине ее используют для приготовления мазей при лечении кожных заболеваний.

СЕРОВОДОРОД. СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

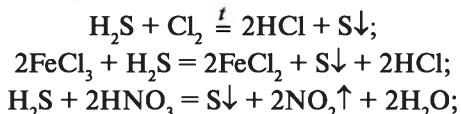
Сероводород H_2S — бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом, немного тяжелее воздуха ($D_{\text{возд.}} = 1,19$), малорастворим в H_2O (~2,6 объема H_2S в 1 объеме H_2O при 20°C или ~0,39 г в 100 г H_2O).

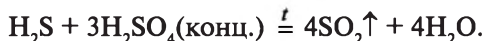
При вдыхании даже в небольших количествах он вызывает головные боли, головокружение и тошноту. В больших концентрациях может привести к моментальной смерти, так как разрушает гемоглобин крови, взаимодействуя с ионами железа. Предельно допустимая концентрация сероводорода в жилых и производственных помещениях составляет 0,01 мг на 1 дм^3 воздуха.

Сероводород выделяется из трещин земли в виде газа, содержится в растворенном состоянии в минеральных серных источниках, присутствует в природном и попутном нефтяном газе, нефти. Большие количества сероводорода растворены в глубинных слоях воды в Черном море. Кроме того, в природе сероводород образуется при гниении органических веществ, содержащих серу.

Молекулы сероводорода образованы ковалентными полярными связями. Угол связи между атомами в них чуть больше 90° . В отличие от H_2O молекулы сероводорода не образуют межмолекулярных водородных связей между собой и с молекулами других веществ. Этим объясняются агрегатное состояние сероводорода и его плохая растворимость в воде.

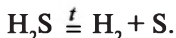
В химическом плане сероводород является сильным восстановителем за счет атомов серы, которые проявляют в нем свою низшую степень окисления -2 . Он легко окисляется многими окислителями (как сильными, так и слабыми): галогенами, SO_2 , FeCl_3 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 и т. д.:



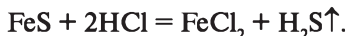


При нагревании сгорает на воздухе, образуя оксид серы(IV) или серу (при недостатке O_2).

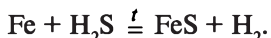
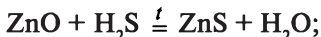
Сероводород термически неустоек и разлагается на простые вещества при нагревании свыше 370°C :



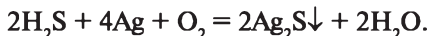
В лаборатории его обычно получают действием растворов сильных кислот на сульфиды, способные разрушаться этими кислотами:



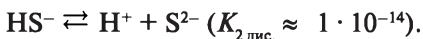
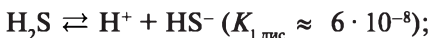
При нагревании во влажном воздухе газообразный H_2S может реагировать с некоторыми металлами, стоящими в ряду напряжений до H_2 , и оксидами металлов, образуя на их поверхности сульфиды:



В присутствии O_2 и паров воды сероводород реагирует с серебром, чем объясняется почернение со временем серебряных изделий:



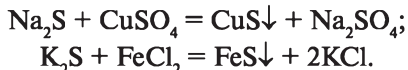
Водный раствор H_2S называется *сероводородной водой* или *сероводородной кислотой*. Это одна из самых слабых минеральных кислот (индикаторы в ней не изменяют своей окраски), диссоциирует в две стадии:



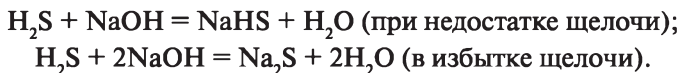
Растворы сероводородной кислоты являются разбавленными, их максимальная молярная концентрация при 20°C и атмосферном давлении не превышает $0,12$ моль/л, а степень диссоциации по первой ступени при этом составляет $\sim 0,011\%$.

Сероводородная кислота может реагировать с металлами, стоящими в ряду напряжений до H_2 , проявляя окислительные свойства за счет ионов H^+ . Однако такие реакции при обычных условиях протекают очень медленно из-за малой концентрации ионов H^+ в растворе и главным образом на поверхности металла, так как большинство солей сероводородной кислоты нерастворимы в H_2O . Аналогично H_2S реагирует и с оксидами металлов, нерастворимыми гидроксидами.

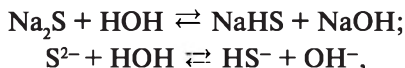
Нерастворимые средние соли сероводородной кислоты (сульфиды) получают взаимодействием серы с металлами или в реакциях обмена между растворами солей:



Растворимые сульфиды образованы щелочными и щелочноземельными металлами. Их можно получить взаимодействием растворов кислоты с металлами или щелочами. При этом в зависимости от молярного соотношения между исходными веществами могут образовываться как кислые (гидросульфиды), так и средние соли.



В водных растворах средние соли сильно гидролизуются:



поэтому их растворы имеют щелочную реакцию.

Сульфиды щелочноземельных металлов в водном растворе по первой стадии гидролизуются почти на 100 % и существуют в виде растворимых кислых солей:

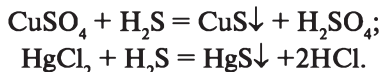


Сульфиды некоторых металлов (Al_2S_3 , Fe_2S_3 , Cr_2S_3) в H_2O гидролизуются полностью:

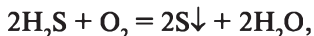


Большинство сульфидов тяжелых металлов очень плохо растворимы в H_2O .

Некоторые сульфиды (CuS , HgS , Ag_2S , PbS) не разлагаются растворами сильных кислот, поэтому сероводородная кислота может вытеснить сильные кислоты из водных растворов их солей, образованных данными металлами:



Поскольку сероводородная кислота на воздухе медленно окисляется кислородом с выделением серы:



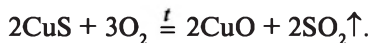
со временем растворы H_2S при хранении мутнеют.

Благодаря этой реакции, сероводород не накапливается в верхних слоях воды Черного моря, которые содержат много растворенного кислорода.

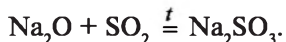
Сероводородная кислота, как и сероводород, является сильным восстановителем и окисляется теми же окислителями, что и H_2S , с образованием аналогичных продуктов.

Сульфиды тяжелых металлов имеют различную яркую окраску и применяются для получения минеральных красок, используемых в живописи.

Важным свойством сульфидов является их окисление кислородом при обжиге. Эта реакция используется в металлургии для получения цветных металлов из сульфидных руд:



При обжиге сульфидов активных металлов образующиеся SO_2 и оксид металла могут реагировать между собой с образованием солей сернистой кислоты:





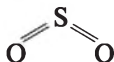
ОКСИДЫ СЕРЫ. СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА

ОКСИД СЕРЫ (IV). СЕРНИСТАЯ КИСЛОТА

Физические свойства SO_2

Оксид серы(IV), или сернистый газ SO_2 , — это бесцветный с характерным резким запахом газ, примерно в 2,2 раза тяжелее воздуха; при температуре -10°C легко сжижается в прозрачную бесцветную жидкость.

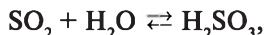
Молекулы SO_2 полярные, все атомы в них лежат в одной плоскости, угол связи между ними составляет $\approx 120^\circ$. Структурную формулу SO_2 можно представить следующим образом:



Оксид серы(IV) является *ангидридом* сернистой кислоты H_2SO_3 , не существующей в свободном виде.

Сернистый газ умеренно растворим в воде (≈ 40 объемов SO_2 в 1 объеме H_2O при 20°C). Основная масса SO_2 в ней находится в гидратированной форме: $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \leq 7$.

Как показывают современные исследования, в водных растворах лишь очень небольшая часть молекул газа взаимодействует с H_2O по схеме:

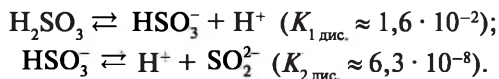


поэтому содержание сернистой кислоты в них чрезвычайно мало.

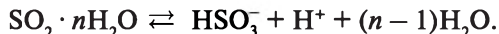
Постоянное наличие значительной доли химически не связанного с H_2O сернистого газа обеспечивает резкий запах его растворов и выделение из них SO_2 , особенно усиливающееся при нагревании.

Химические свойства SO₂

Растворы SO₂ имеют кислую реакцию, вследствие протекающих в них процессов диссоциации:

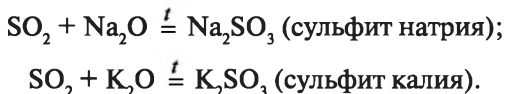


Образование ионов H⁺ на первой стадии вызвано главным образом диссоциацией не молекул сернистой кислоты, а гидратов SO₂:



Несмотря на большое значение $K_{1\text{ дис.}}$, сернистую кислоту относят к слабым электролитам и в ионных уравнениях реакций записывают в молекулярной форме (H₂SO₃) или чаще всего в виде продуктов ее разложения (H₂O + SO₂).

Оксид серы(IV) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Так, при нагревании он взаимодействует с оксидами активных металлов, образуя соли сернистой кислоты:



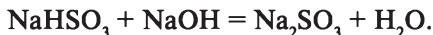
Следует отметить, что при $t = 600^\circ\text{C}$ сульфиты могут подвергнуться диспропорционированию с образованием соответствующих солей серной и сероводородной кислот:



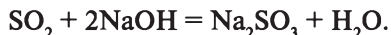
При обычных условиях SO₂ реагирует с растворами щелочей. При этом сначала образуется кислая соль:



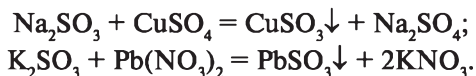
а затем, если щелочь не израсходовалась на первой стадии, — средняя соль:



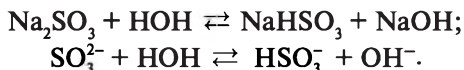
Суммарное уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:



Нерастворимые в H₂O сульфиты получают с помощью реакций обмена при сливании растворов соответствующих солей:

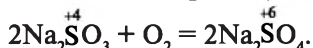


Водные растворы средних солей сернистой кислоты, образованные, как правило, щелочными металлами, достаточно сильно гидролизуются и поэтому имеют щелочную реакцию:



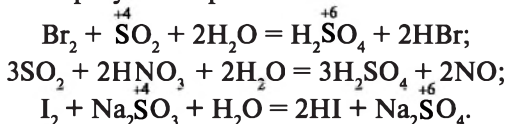
Атомы серы в SO_2 находятся в своей промежуточной степени окисления +4, поэтому для оксида серы(IV) в ОВР характерна окислительно-восстановительная двойственность, причем восстановительные свойства выражены сильнее.

Растворы SO_2 и солей сернистой кислоты уже при стоянии на воздухе постепенно окисляются кислородом, например:

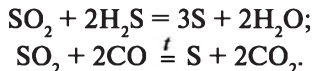


Значительно быстрее протекает окисление сульфитов и SO_2 при действии других окислителей: KMnO_4 , Br_2 , I_2 , HNO_3 и т. п.

В результате образуется серная кислота или ее соль:

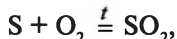


Окислительные свойства для SO_2 менее характерны и проявляются лишь при взаимодействии с сильными восстановителями:

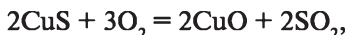


Получение SO_2

В промышленности SO_2 получают при сжигании серы на воздухе или в кислороде:

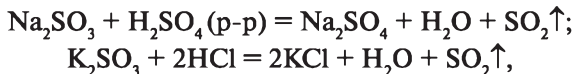


а также при обжиге сульфидов (FeS_2 , CuS , ZnS) на предприятиях металлургической промышленности:

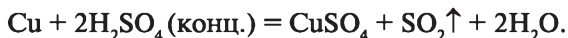


и как побочный продукт при коксовании угля в нефтяной и газовой промышленности.

В лаборатории SO_2 получают действием на твердые соли сернистой кислоты или на их водные растворы сильными кислотами:



а также действием концентрированной H_2SO_4 на малоактивные металлы:



Применение

Сернистый газ применяется для получения серной кислоты, серы, в качестве отбеливающего средства в бумажном и текстильном производствах, для консервирования плодов. Жидкий SO_2 используется как неводный полярный растворитель для проведения различных химических синтезов.

Сернистый газ убивает многие микроорганизмы, поэтому его используют для уничтожения плесневых грибов в сырых помещениях, подвалах, бродительных чанах и винных бочках.

ОКСИД СЕРЫ(VI)

Физические свойства

Оксид серы(VI) (SO_3) — бесцветная летучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$), затвердевающая при 17°C . Структурная формула SO_3 показана на рис. 6. Однако в таком мономерном виде SO_3 находится только в газообразном состоянии. При конденсации молекулы SO_3 легко соединяются в циклические кольцообразные тримеры или линейные полимерные цепи (рис. 6).

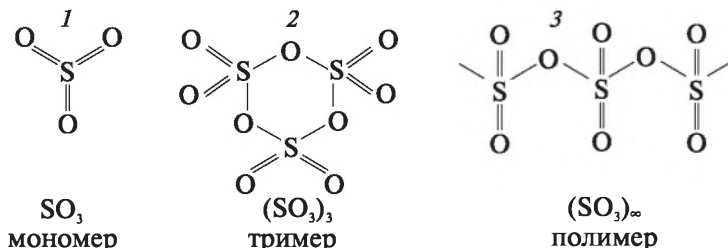


Рис. 6. Строение молекул SO_3 в зависимости от агрегатного состояния оксида:
1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело

В жидком агрегатном состоянии оксид серы(VI) состоит преимущественно из циклических тримерных молекул $(\text{SO}_3)_3$. В процессе кристаллизации вначале образуется *льдовидная* модификация SO_3 , также состоящая из циклических тримеров, которая затем постепенно превращается в *асбестовидную* модификацию SO_3 , состоящую из полимерных цепей $(\text{SO}_3)_n$ различной длины.

В ходе химических взаимодействий связи между структурными звеньями в полимерных молекулах оксида серы легко рвутся, поэтому в уравнениях химических реакций используют формулу его мономера (SO_3) .

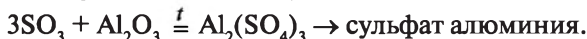
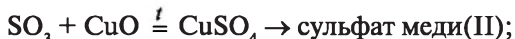
Химические свойства SO_3

Оксид серы(VI) является ангидридом серной кислоты. Уже при обычных условиях он бурно взаимодействует с H_2O , образуя серную кислоту:

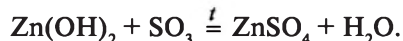
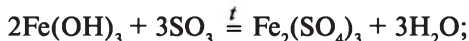
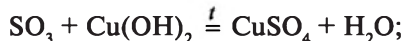


Данная реакция протекает с выделением большого количества энергии.

Являясь типичным кислотным оксидом, SO_3 взаимодействует при нагревании с оксидами металлов, образуя соли серной кислоты (*сульфаты*):

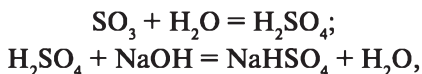


Аналогично SO_3 реагирует с нерастворимыми основаниями:

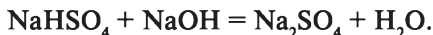


С растворами щелочей эта реакция протекает уже при обычных условиях и в несколько стадий.

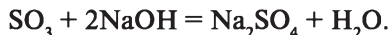
Сначала образуется кислая соль:



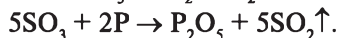
а затем, если щелочь вся не израсходовалась, — средняя соль:



Суммарное уравнение реакции:

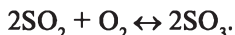


В окислительно-восстановительных реакциях SO_3 всегда выступает в роли окислителя, так как атомы серы в нем проявляют свою высшую степень окисления: (+6).

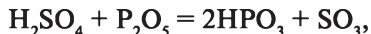


Получение SO_3

В промышленности SO_3 получают окислением SO_2 кислородом в присутствии катализатора



В лаборатории SO_3 можно получить из концентрированной серной кислоты:



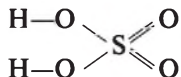
а также разложением гидросульфатов или сульфатов:



СЕРНАЯ КИСЛОТА

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота (H_2SO_4) — это кислородсодержащая, сильная двухосновная кислота. Структурная формула ее выглядит следующим образом:



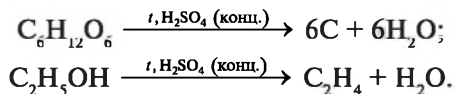
В чистом виде H_2SO_4 представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость, почти в 2 раза тяжелее H_2O ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Она обладает большой термической устойчивостью и не разлагается на SO_3 и H_2O вплоть до температуры кипения ($\approx 340^\circ\text{C}$).

С водой серная кислота смешивается в любых соотношениях. При ее растворении в H_2O выделяется большое количество энергии за счет образования прочных гидратов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 4$).

Если в концентрированную серную кислоту добавлять воду, то ее первые порции, достигнув поверхности жидкости, моментально нагреваются до температуры кипения ($\approx 100^\circ\text{C}$) и превращаются в пар, вызывая разбрызгивание капелек кислоты. Чтобы предотвратить это, в ходе ее разбавления необходимо тонкой струйкой приливать в воду более тяжелую и высококипящую серную кислоту.

Концентрированная серная кислота очень активно поглощает влагу (в том числе и из воздуха) за счет образования с молекулами воды прочных гидратов, поэтому 100%-ная H_2SO_4 при хранении быстро превращается в 96–98%-ную. Это ее свойство широко используется для сушки различных газов, органических жидкостей, не взаимодействующих с кислотой.

Серная кислота даже может отнимать химически связанную воду от органических веществ: спиртов, углеводов, бумаги, древесины, — выступая дегидратирующим реагентом:



Чистая серная кислота ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) > 96 \%$) содержит в своем составе недиссоциированные молекулы. Самопроизвольная ионизация крайне незначительна:



По мере разбавления водой содержание молекул H_2SO_4 в растворе уменьшается, зато возрастает количество ионов H^+ и HSO_4^- вследствие протекания диссоциации кислоты по первой стадии:



Уже в растворах с массовой долей серной кислоты 70–80 % первичная диссоциация проходит почти полностью и содержание молекул H_2SO_4 в них невелико.

При дальнейшем разбавлении растворов начинается диссоциация по второй стадии:



Серную кислоту относят к сильным электролитам и принято считать, что в разбавленном водном растворе ($w \leq 20 \%$) она диссоциирует практически полностью и присутствует в виде ионов H^+ и SO_4^{2-} :



Однако даже для сильно разбавленных растворов экспериментально определенная величина α во вторичной диссоциации не достигает 100 %. Это объясняется тем, что мы измеряем не истинную, а кажущуюся степень диссоциации, обусловленную электростатическим взаимодействием между ионами.

Таким образом, форма нахождения кислоты, а значит, и ее свойства во многом зависят от концентрации раствора.

При этом чаще всего пользуются такими понятиями, как «концентрированная» H_2SO_4 ($w \approx 93\text{--}98\%$) и «разбавленная» H_2SO_4 ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 20 \%$). Химические свойства H_2SO_4 в области «средних» концентраций (90–30 %) из-за одновременного присутствия в растворе молекул H_2SO_4 , ионов H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} достаточно сложные и нами рассматриваться не будут.

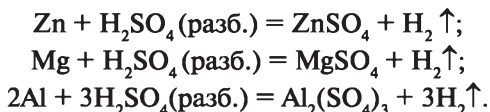
Водные растворы серной кислоты кислы на вкус, окрашивают индикатор лакмус в красный цвет, при попадании на кожу вызы-

вают ожоги различной степени тяжести, разъедают текстильные ткани.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

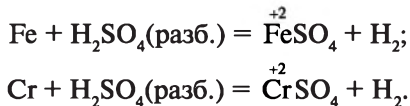
Важнейшим свойством H_2SO_4 является взаимодействие с металлами. Это окислительно-восстановительная реакция. В роли восстановителя в ней всегда выступают атомы металлов, а в роли окислителя в зависимости от концентрации кислоты — ионы H^+ , образующие при диссоциации молекул кислоты (для разбавленных водных растворов), или вся молекула кислоты (если H_2SO_4 взята в концентрированном виде).

Разбавленная H_2SO_4 в связи с этим взаимодействует только с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. При этом выделяется H_2 и образуется соль:

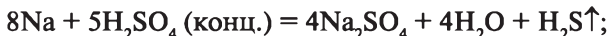


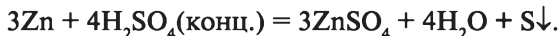
Эти реакции протекают с большой скоростью, так как серная кислота является сильным электролитом и поэтому концентрация ионов H^+ (т. е. окислителя) в растворе будет высокой.

Металлы, которые могут проявлять различные степени окисления (Fe, Cr, Ni) разбавленной H_2SO_4 , окисляются до низшей из них:



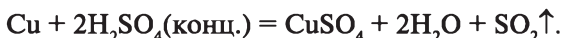
Концентрированная H_2SO_4 , в отличие от разбавленной, взаимодействует со всеми металлами, как стоящими в ряду напряжений до H_2 , так и после (кроме некоторых благородных металлов — Au, Pt). При этом H_2 не выделяется, а образуется соль, H_2O и соответствующий продукт восстановления молекул кислоты — H_2S , S или SO_2 . Что именно будет получаться в каждом конкретном случае, зависит в первую очередь от активности металла, температуры реакции, концентрации кислоты. Так, например, с наиболее активными металлами (щелочными, щелочноземельными), металлами средней активности чаще всего выделяется H_2S или S:





Поскольку при этом одновременно могут образовываться в разных количествах и другие продукты, практического значения эти реакции не имеют.

С неактивными металлами стоящими в ряду напряжений после H_2 образуется SO_2 :

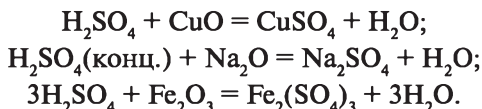


На некоторые металлы (Fe , Al , Cr и т. д.) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ при обычных условиях и на холоде не действует из-за эффекта пассивации. Однако при достаточно сильном нагревании реакция становится возможной:

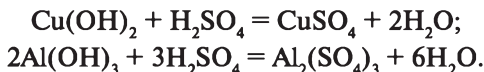


При этом, как правило, образуется SO_2 , а Cr и Fe окисляются до +3.

Серная кислота (концентрированная и разбавленная) взаимодействует с оксидами металлов, как стоящих в ряду напряжений до H_2 , так и после, образуя соль и H_2O :

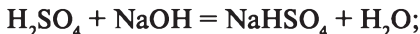


Серная кислота взаимодействует с основаниями (растворимыми и нерастворимыми), образуя соль и H_2O :

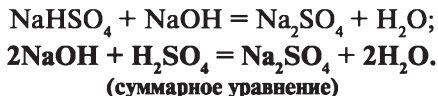


С растворами щелочей H_2SO_4 взаимодействует в две стадии:

1-я — вначале образуется кислая соль:

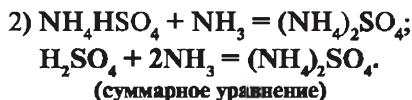


2-я — затем, если щелочь взята в избытке, реакция идет дальше, с образованием средней соли:

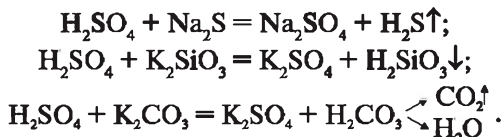


Серная кислота в растворе реагирует с NH_3 , образуя сульфат аммония, причем реакция протекает ступенчато:

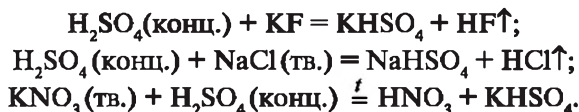




Серная кислота может вытеснять из водных растворов солей слабые кислоты:

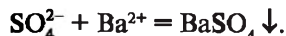


Концентрированная H_2SO_4 может вытеснить из сухих твердых солей более летучие сильные и слабые кислоты:



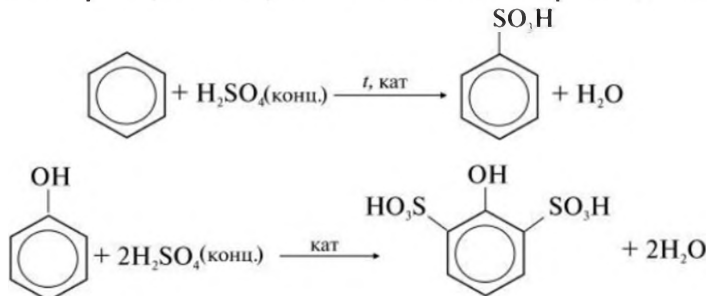
В приведенных реакциях при обычных условиях или умеренном нагревании образуются кислые соли серной кислоты, при сильном нагревании — средние соли. Таким способом нельзя получить HBr , HI , H_2S , так как эти соединения окисляются концентрированной H_2SO_4 .

Качественной реакцией на серную кислоту и ее соли в водных растворах является взаимодействие с растворимыми солями бария. В сокращенном ионном виде эта реакция записывается так:

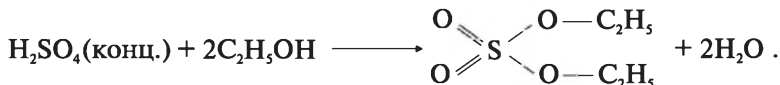


При этом образуется белый осадок, нерастворимый в сильных кислотах.

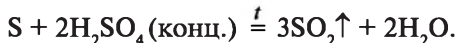
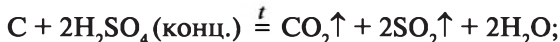
H_2SO_4 может реагировать с органическими веществами. Так, она вступает в реакции замещения с бензолом и его производными:



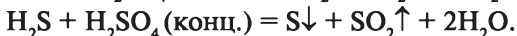
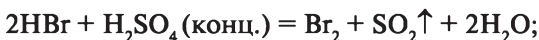
Образует сложные эфиры со спиртами, углеводами:



Концентрированная H_2SO_4 может окислять и неметаллы: С, Р, S (кроме галогенов, кремния и азота):



Уже при комнатной температуре $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ окисляет HI, HBr (но не HCl, HF), H_2S :

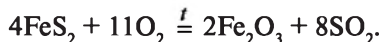


Разбавленная H_2SO_4 в отличие от концентрированной не может окислить неметаллы и их водородные соединения.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Все промышленные способы синтеза H_2SO_4 основаны на получении каким-либо путем SO_2 , дальнейшем окислении его до SO_3 и превращении последнего в серную кислоту.

Оксид серы (IV) чаще всего получают сжиганием серы или H_2S , либо обжигом руд, содержащих сульфиды металлов (ZnS , Cu_2S , PbS , CuS и т. д.). На многих заводах по производству серной кислоты для получения SO_2 используют обжиг пирита:



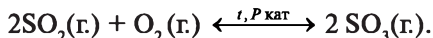
Это гетерогенный процесс, и его скорость во многом зависит от площади соприкосновения кислорода воздуха и твердых частиц FeS_2 . В связи с этим обжиг пирита осуществляют по методу «кипящего» слоя, в ходе которого мелко измельченные частицы FeS_2 удерживаются во взвешенном состоянии в токе подаваемого воздуха.

Отходящий обжиговой газ содержит значительное количество SO_2 , азот, кислород, водяные пары, пыль, примеси различных веществ, содержащихся в руде и образующихся при обжиге. В связи

с этим его тщательно очищают от пыли, воды, примесей, способных «отравить» используемый на последующей стадии катализатор.

Окисление SO_2 в SO_3 проводят в контактном аппарате в присутствии твердого катализатора. Чаще всего для этих целей применяют соединения ванадия (V_2O_5), платину.

Реакция окисления SO_2 является экзотермической и обратимой:



При высокой температуре ($t > 600^\circ\text{C}$) ее равновесие практически полностью смещено в левую сторону, поэтому при обжиге пирита SO_3 не образуется, так как температура в кипящем слое поддерживается на уровне 900°C за счет теплоты, выделяющейся при протекании реакции.

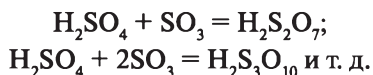
Катализатор на второй стадии нужен для того, чтобы уменьшить температуру процесса, но при этом сохранить достаточно высокой ее скорость. Наиболее оптимальной на этом этапе является температура $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

Для увеличения выхода SO_3 , кроме уменьшения температуры, используют также и повышение давления ($\approx 200\text{ кПа}$).

Высокие значения давления нежелательны, так как при этом SO_3 легко конденсируется в жидкость.

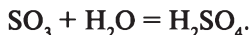
При оптимально подобранных условиях выход SO_3 может превышать 90 %.

Полученный на втором этапе газообразный SO_3 поглощают концентрированной H_2SO_4 . Растворение SO_3 сопровождается его взаимодействием с H_2SO_4 , приводящим к образованию полисерных кислот (рис. 7):

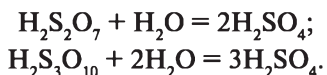


В результате получается густая, маслянистая, дымящаяся на воздухе жидкость, содержащая, кроме SO_3 и H_2SO_4 , полисерные кислоты (больше всего $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Она называется *олеумом*.

Олеум в железных цистернах развозится до потребителей, где его разбавляют H_2O или раствором H_2SO_4 для получения серной кислоты необходимой концентрации:



Под действием H_2O легко разрываются связи S—O—S в полисерных кислотах, которые тоже превращаются в H_2SO_4 :



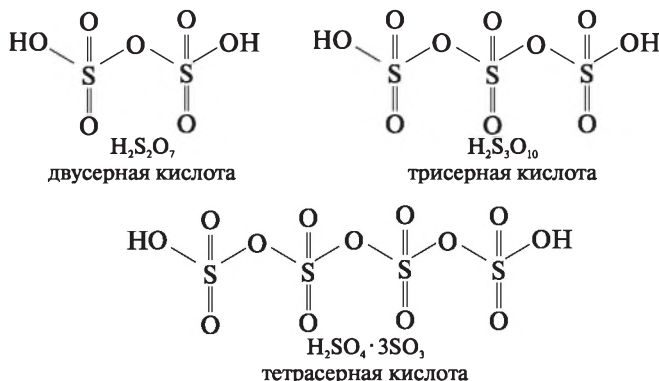
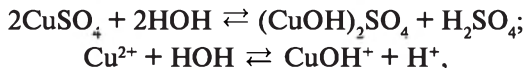


Рис. 7. Строение молекул полисерных кислот

Если при производстве серной кислоты SO_3 поглощать сразу водой, то H_2SO_4 образуется в виде мелких капелек, находящихся во взвешенном состоянии. Они практически не конденсируются в условиях проведения реакции, поэтому такой «сернокислотный туман» технически достаточно сложно улавливать и превращать в жидкость.

СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

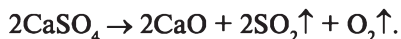
Серная кислота образует два вида солей: кислые — *гидросульфаты* и средние — *сульфаты*. Большинство средних солей хорошо растворяются в H_2O . Плохо растворяются соли щелочноземельных металлов, свинца и серебра. Наименее растворим сульфат бария, используемый для аналитического обнаружения ионов SO_4^{2-} . Образованные катионами слабого основания сульфаты в растворе подвергаются частичному гидролизу:



поэтому среда в водных растворах таких солей кислая.

Отношение сульфатов к нагреванию различно. Как правило, чем выше активность металла, тем более термически устойчивой будет соль.

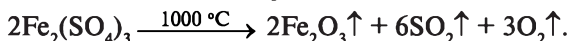
Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов плавятся без разложения и только при дальнейшем нагревании расплава ($t = 1000-1200^\circ C$) разрушаются:



Сульфаты других металлов разлагаются при $t > 600^\circ\text{C}$, не образуя расплава:



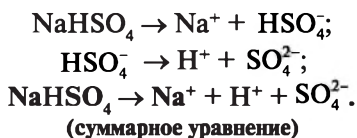
Оксид серы(VI) в свою очередь тоже может распадаться на SO_2 и O_2 . Вследствие этого в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ образуется смесь газов, состоящая из SO_3 , SO_2 и O_2 , причем чем выше температура, тем меньше содержание SO_3 в данной смеси. При температуре $\approx 900^\circ\text{C}$ и выше SO_3 образовываться не будет:



Многие соли серной кислоты образуют кристаллогидраты, которые часто называются *купоросами*, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — *медный купорос*; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — *железный купорос*.

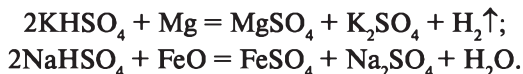
Кислые соли серной кислоты в свободном виде выделены только для щелочных металлов.

В разбавленных водных растворах кислые соли диссоциируют ступенчато, причем на каждой стадии диссоциация проходит до конца:



Таким образом, среда в растворах гидросульфатов кислая.

Содержание ионов H^+ в них является достаточно высоким, поэтому эти растворы могут вступать в реакции, характерные для кислот:



При нагревании гидросульфаты распадаются на сульфат и SO_3



Многие соли серной кислоты широко применяются:

в медицине — глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве слабительного;

в производстве соды и стекла — Na_2SO_4 ;

в качестве удобрений азотное — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и калийное K_2SO_4 ;

в строительстве, хирургии — гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

для борьбы с вредителями растений — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Наибольшее количество H_2SO_4 расходуется для получения фосфорных и азотных удобрений. Будучи нелетучей, H_2SO_4 используется для получения других кислот: HCl , H_3PO_4 , HF и т. д. H_2SO_4 применяется для очистки нефтепродуктов от водных примесей, для сушки органических жидкостей, в производстве взрывчатых веществ, красителей, лаков, пластмасс, органическом синтезе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В VA-группу входят следующие элементы: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi).

Все они носят общее название *пниктогены* (образовано от символов химических элементов фосфора P и азота N) и принадлежат к *p*-элементам.

В природе пниктогены встречаются главным образом в связанном виде, т. е. входят в состав различных соединений. Исключение составляют азот и висмут.

В виде простого вещества азот N₂ образует большую часть атмосферы (≈78 % по объему), а висмут в небольших количествах встречается в самородном состоянии.

Из элементов VA-группы больше всего распространен на Земле фосфор. Содержание его в земной коре составляет ≈0,08 % по массе. За ним следует азот (≈0,04 % по массе), который по распространенности занимает примерно 20-е место среди всех элементов. Мышьяк, сурьма и висмут встречаются в природе гораздо реже. Их массовая доля в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ % соответственно.

Азот и сурьма состоят из двух устойчивых изотопов, а фосфор, висмут и мышьяк — только из одного.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПНИКТОГЕНОВ

Пниктогены в целом характеризуются как неметаллы, однако только для N, P и As неметаллические свойства являются преобладающими. Для сурьмы, особенно для висмута, металлические

свойства выражены сильнее, чем неметаллические. В связи с этим Sb и Bi часто относят к металлам. В отличие от типичных металлов, сурьма и висмут не обладают ковкостью, пластичностью, а, наоборот, являются хрупкими веществами, гораздо хуже проводят электрический ток. Например, удельная электропроводность висмута при 18 °С почти в 100 раз меньше, чем у серебра.

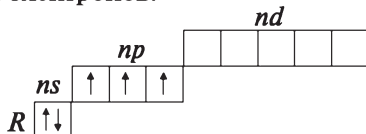
Некоторые физические свойства атомов пниктогенов и образуемых ими простых веществ представлены в табл. 4.

Таблица 4

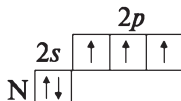
Некоторые физические свойства атомов элементов VA-группы и образуемых ими наиболее устойчивых аллотропных модификаций

Физические свойства	N	P	As	Sb	Bi
Радиус атома, нм	0,052	0,092	0,1	0,119	0,13
Энергия ионизации атома, кДж/моль	1400	1060	970	830	770
Относительная электроотрицательность	3,07	2,1	2,2	1,82	1,67
Агрегатное состояние, образуемого простого вещества (при н. у.)	газ	твердое тело	твердое тело	твердое тело	твердое тело
Плотность простого вещества (н. у.), г/см ³	0,00125	2,2	5,7	6,68	9,8
Температура плавления простого вещества, °С	–210	~1000 (для черного фосфора)	817	~630	271

На внешнем энергетическом уровне атомы элементов VA-группы имеют по пять электронов:

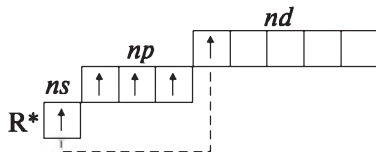


Азот отличается от всех остальных элементов группы тем, что у него на внешнем слое отсутствует *d*-подуровень:



В невозбужденном состоянии все элементы VA-группы имеют на внешнем слое три неспаренных электрона. Значит, они мо-

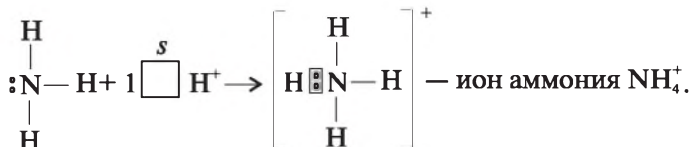
гут образовать по обменному механизму три ковалентные связи с другими атомами и их валентность в этом случае будет равна трем. В возбужденном состоянии количество неспаренных электронов может увеличиваться до 5 за счет распаривания электронной пары:



Соответственно и валентность в этом случае тоже будет равна 5.

У азота электронная пара не может распариться, поэтому его атомы в соединениях образуют только три ковалентные связи по обменному механизму. Однако в ряде веществ (NH_4Cl , HNO_3 и т. д.) валентность азота может быть равна 4. Дополнительная четвертая связь в этом случае возникает по донорно-акцепторному механизму, причем атомы N выступают в роли донора электронной пары.

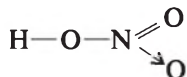
Например:



Элементы VA-группы в соединениях проявляют как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления эти элементы проявляют при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае они выступают в роли восстановителей и отдают другим атомам неспаренные электроны со своего внешнего слоя. Величина степени окисления при этом будет равна +3 (в стационарном состоянии) или +5 (в возбужденном состоянии).

Атомы азота также могут проявлять степень окисления +5, образуя четыре ковалентные связи (три по обменному механизму и одну по донорно-акцепторному), как, например, в молекуле азотной кислоты:

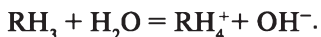


При образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму они отдают более электроотрицательному атому кислорода не один неспаренный электрон, а сразу два (т. е. готовую электронную пару).

Отрицательную степень окисления элементы VA-группы проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов три недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления при этом равна -3 .

С водородом элементы VA-группы образуют газообразные соединения вида: RH_3 .

Из-за меньшей разницы в электроотрицательности связь $\text{R}-\text{H}$ у элементов данной группы менее полярная и более крепкая, чем связи в аналогичных соединениях с водородом у галогенов и халькогенов. По этой причине водородные соединения пниктогенов не обладают кислотными свойствами и не отщепляют в водном растворе ионы H^+ . При растворении в воде они, наоборот, могут присоединять к себе ион H^+ по донорно-акцепторному механизму, проявляя тем самым основные свойства:



Однако такая реакция характерна лишь для NH_3 . Фосфин (PH_3) может присоединять к себе ион водорода только в растворах сильных кислот. Для водородных соединений других элементов подгруппы подобные реакции практически не наблюдаются.

Термическая устойчивость водородных соединений в группе сверху вниз уменьшается. Арсин (AsH_3), стибин (SbH_3) при слабом нагревании легко распадаются с образованием простых веществ. Висмутин (BiH_3) неустойчив уже при обычных условиях, его достаточно сложно получить и поэтому он мало изучен.

Водородные соединения элементов VA-группы являются сильными восстановителями, особенно BiH_3 , и обладают токсическими свойствами.

С кислородом пниктогены образуют оксиды вида R_2O_3 и R_2O_5 . Кислотный характер этих оксидов в группе сверху вниз уменьшается. Особенно это характерно оксидам вида R_2O_3 : N_2O_3 , P_2O_3 — кислотные оксиды, As_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств, Sb_2O_3 — амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, Bi_2O_3 — основной оксид. Такой характер изменения кислотности оксидов объясняется увеличением металлических и уменьшением неметаллических свойств у элементов в группе сверху вниз.

Кислотным оксидам элементов данной группы соответствуют метакислоты: HRO_2 или HRO_3 либо ортокислоты H_3RO_3 или H_3RO_4 (оксиды азота образуют только метакислоты HNO_2 и HNO_3).

Сила кислородсодержащих кислот в группе сверху вниз уменьшается.

В VA-группе закономерно изменяются физические свойства и реакционная способность простых веществ, образуемых ее элементами. Сверху вниз растет их плотность.

Температура плавления изменяется в соответствии с типом кристаллической решетки, присущей данному веществу.

Азот (N_2) имеет самую низкую температуру плавления, так как при обычных условиях он находится в газообразном состоянии. Наибольшую температуру плавления имеет черный фосфор, кристаллическая решетка у которого является атомной. Температура плавления простых веществ, образованных другими элементами (As, Sb, Bi), в группе сверху вниз уменьшается (см. табл. 4). Это объясняется возрастанием металлических свойств элементов, вследствие чего кристаллическая решетка образуемых ими простых веществ от атомной постепенно переходит к металлической. Из-за этого окислительные способности простых веществ сверху вниз уменьшаются, зато возрастают их восстановительные свойства. Так, N_2 , являясь типичным неметаллом, обладает главным образом, окислительными свойствами, а Bi ведет себя как металл, т. е. является восстановителем.

АЗОТ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Азот — это неметалл. По распространенности на Земле он занимает примерно 20-е место среди химических элементов (его массовая доля составляет 0,04 %, а мольная — 0,03 %). Азот существует в природе в виде двух устойчивых нуклидов — $^{14}_7\text{N}$ и $^{15}_7\text{N}$, массовые доли которых соответственно равны 99,634 и 0,366 %.

На Земле элемент азот встречается как в свободном, так и в связанном виде.

В свободном виде, образуя простое газообразное вещество N_2 , азот входит в состав атмосферы, составляя в ней 78 % по объему и ~75 % по массе.

В связанном виде азот входит в состав соединений животных и растительных клеток (мочевины, белков, аминокислот, нуклеиновых кислот), а также солей азотной кислоты, которые образуют самостоятельные месторождения на суше и называются селитрами: NaNO_3 — *чилийская селитра*; KNO_3 — *индийская селитра*; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — *норвежская селитра*.

Азот является жизненно важным элементом, основой белков и нуклеиновых кислот и определяет существование всего живого на Земле: растений, животных, человека.

Непосредственно из воздуха азот могут усваивать только некоторые виды бактерий. Все же другие организмы могут усваивать только связанный азот.

Во время грозы атмосферный азот при разряде молний взаимодействует с O_2 , содержащимся в воздухе, образуя NO , который затем окисляется до NO_2 . Оксид азота(IV), растворяясь в каплях дождя, превращается в HNO_3 и попадает в почву, воды морей и океанов.

Растения извлекают из почвы азот в виде ионов NO_3^- и NH_4^+ и осуществляют синтез азотистых оснований, нуклеотидов, аминокислот и сложных белковых молекул.

Животные, птицы, рыбы, человек, поедая растения и их плоды, усваивают эти соединения азота и используют их уже для нужд своих организмов.

В процессе метаболизма азот выводится из организма человека и животных в виде мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, которая усваивается растениями.

При гниении остатков растений и животных под влиянием бактерий органические вещества, содержащие азот, превращаются в неорганические соединения азота, в том числе и в молекулярный азот N_2 , который выделяется в атмосферу. Таким образом, цикл превращений азота замыкается.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА

Элемент азот образует только одно простое вещество (с тем же названием), формула которого N_2 . При нормальных условиях это бесцветный газ без вкуса и запаха, не ядовит, не поддерживает дыхания и горения.

Азот немного легче воздуха, имеет температуру кипения, равную -198°C (ниже, чем у кислорода), плохо растворим в H_2O (~0,023 объема в одном объеме H_2O при 0°C или 0,0287 г в 1 кг H_2O).

Атомы N в молекуле N_2 связаны между собой тремя ковалентными связями: одной σ - и двумя π -связями:



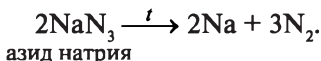
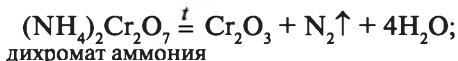
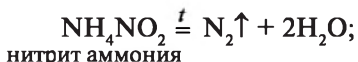
Чтобы разорвать их, нужно затратить много энергии (~945 кДж/моль), поэтому N_2 в обычных условиях чрезвычайно инертен (уступает в этом только благородным газам) и очень плохо вступает в реакции с другими веществами. Молекула N_2 устойчива и не распадается на атомы даже при очень высоких температурах. Так, например, при 3000°C и давлении 101,325 кПа разрушается лишь 0,1 % от общего числа имеющихся молекул азота.

Чтобы азот вступил в химическую реакцию, необходима активация его молекул нагреванием, облучением, электрическим разрядом, использованием катализаторов. Часто применяют одновременно несколько перечисленных способов активации.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА

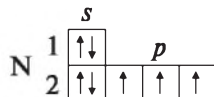
В промышленности N_2 получают из воздуха, причем он всегда содержит в себе различные примеси.

В лаборатории часто используют чистый азот, который образуется при разложении некоторых соединений:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА

В таблице Д.И. Менделеева элемент азот (N) расположен во втором периоде VA-группе. Порядковый номер – 7, заряд ядра равен +7. Вокруг ядра вращается семь электронов. Графическая электронная формула выглядит так:

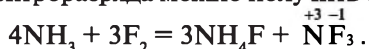


На внешнем слое у атома N в невозбужденном состоянии имеется три неспаренных электрона, за счет которых он может образовать три ковалентные связи по обменному механизму, поэтому его валентность в этом случае будет равна 3. Так как у атома N на внешнем слое нет вакантных орбиталей, то в возбужденном состоянии электронная пара, расположенная на 2*s*-подуровне, распариться не может. Однако в ряде соединений (NH₄⁺, HNO₃ и т. д.) азот проявляет валентность, равную 4. Дополнительная четвертая связь образуется по донорно-акцепторному механизму, причем атомы N выступают в роли донора электронной пары.

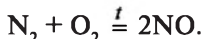
Азот в соединениях проявляет как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления атомы N проявляют при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сами (F, O). В этом случае они выступают в роли восстановителя и отдают другим атомам электроны со своего внешнего слоя. Величина степени окисления при этом равна +3. Атомы N в соединениях с кислородом могут проявить также степени окисления +1, +2, +4 и +5.

С фтором (F₂) азот не взаимодействует, однако косвенным путем или в условиях электролиза можно получить фторид азота(III):



С кислородом азот вступает в обратимую реакцию только при температуре электрической дуги (3000—4000 °С). Реакция является эндотермической и обратимой. При этом образуется оксид азота(II):

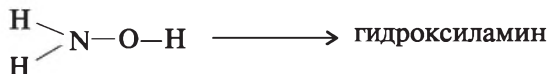
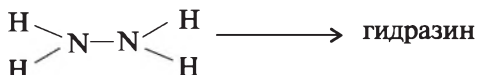


В природе эта реакция протекает в атмосфере во время грозы.

⁺⁴ Азот образует с кислородом еще несколько оксидов (N_2O , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5). Однако все они в отличие от NO получаются только косвенным путем.

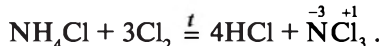
Оксиды N_2O и NO являются *безразличными* или *несолеобразующими*, а остальные — *кислотными*.

Отрицательную степень окисления атомы азота (N) проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами (Cl, S, C, P, H, Si, металлы). В данном случае они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов три недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления при этом равна -3 , хотя в некоторых соединениях (N_2H_4 , NH_2OH и др.) атомы азота проявляют степень окисления -2 или -1 . Это связано с тем, что в таких соединениях атомы N часть связей образуют не с менее электроотрицательными атомами, а между собой или с более электроотрицательными атомами:



Бинарные соединения азота, в которых он проявляет степень окисления -3 , носят общее название *нитриды*.

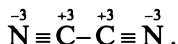
Нитрид хлора(I) обычно получают косвенным путем:



При высоких температурах N_2 реагирует с кремнием и углеродом:

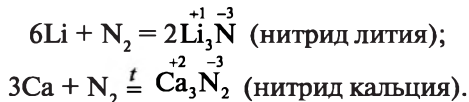


$\text{N}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{t} (\text{CN})_2$ — дициан, газообразное вещество, молекулы которого имеют следующее строение:

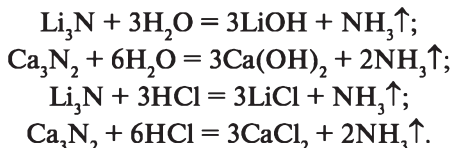


С фосфором и серой N_2 непосредственно не взаимодействует.

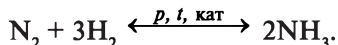
Азот при нагревании реагирует с активными металлами (щелочными, щелочноземельными, Al). С литием N_2 может реагировать без нагревания уже при обычных условиях. При этом образуются нитриды металлов:



Нитриды металлов легко разлагаются H_2O и растворами кислот:



С H_2 азот взаимодействует с достаточной скоростью только при высокой температуре и в присутствии катализаторов. При этом образуется аммиак (NH_3) – газ с резким запахом. Эта реакция используется в промышленности. Она является экзотермической и обратимой, и, чтобы в условиях ее проведения сместить равновесие в сторону синтеза NH_3 , реакцию осуществляют под высоким давлением:



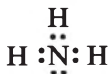
ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА

Чрезвычайно большое значение имеет азот для жизни растений и животных, поскольку он входит в состав белков. Соединения азота применяются в производстве минеральных удобрений, взрывчатых веществ. В больших количествах N_2 используется для производства NH_3 , для создания инертной среды (в электрических лампах накаливания, при перекачке горючих жидкостей и т. д.).

АММИАК

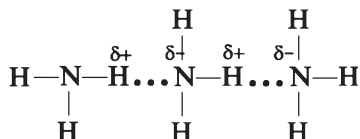
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Одним из важнейших соединений азота является аммиак NH_3 . Атом N в молекуле NH_3 за счет своих неспаренных электронов внешнего слоя образует по обменному механизму три ковалентные связи с атомами водорода. Кроме того, у него на внешнем слое остается еще не поделенная электронная пара, расположенная на s -подуровне. В связи с этим электронную формулу аммиака можно представить следующим образом:



Все связи в молекуле NH_3 являются полярными, и их электронная плотность смещается к более электроотрицательному атому азота. Вследствие этого на нем сосредоточен частичный отрицательный заряд ($|\delta| < 1$), а на атомах H — частичный положительный заряд ($\delta^+ < 1$).

Молекулы аммиака способны образовывать между собой водородные связи, поэтому NH_3 легко сжижается и обладает сравнительно высокой температурой кипения (-33°C):



Молекулы NH_3 — полярные и имеют пирамидальную форму (рис. 8). В вершине пирамиды расположен атом азота, а в основании — атомы водорода. Углы связи HNH в молекуле составляют 107° , т. е. близки к тетраэдрическим ($109^\circ 28'$). Это позволяет предположить, что атом N в молекуле NH_3 находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Некоторое отклонение углов связи от тетраэдр-

рических объясняется влиянием неподеленной электронной пары атома азота, занимающей гибридную орбиталь, расположенную в вершине пирамиды (см. рис. 8).

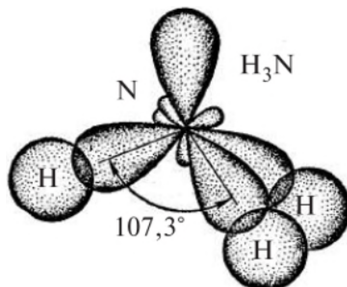


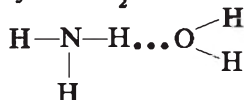
Рис. 8. Схема образования молекулы NH_3

Эта электронная пара оказывает существенное влияние на характер химических свойств аммиака, так как позволяет атому N образовать еще одну ковалентную связь, но уже по донорно-акцепторному механизму.

Аммиак является бесцветным газом с резким удушающим запахом. Он ядовит, но при вдыхании в небольших количествах повышает функциональную активность отдельных структур головного мозга, стимулирует работу сердца, поэтому NH_3 используется в медицине для приведения человека в сознание при неглубоких обмороках.

Однако вдыхание аммиака в больших количествах приводит к острому отравлению, сопровождающемуся поражением органов дыхания, глаз и в итоге — к летальному исходу.

Полярность молекул NH_3 обеспечивает его хорошую растворимость в H_2O , молекулы которой тоже полярны. При 20°C и атмосферном давлении в одном объеме H_2O растворяется до 700 объемов NH_3 . Хорошая растворимость аммиака в H_2O вызвана также и способностью его молекул образовывать межмолекулярные водородные связи с молекулами H_2O :



Водный (3–10 %) раствор NH_3 , используемый в быту, медицине, называется *нашатырным спиртом*, а более концентрированный (18–25 %), применяемый в промышленности, — *аммиачной водой*.

При растворении аммиака в H_2O происходит образование гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который частично диссоциирует, образуя катионы аммония NH_4^+ и гидроксид-ионы OH^- :



Данное равновесие при обычных условиях значительно смещено влево, поэтому водный раствор аммиака является слабым основанием ($K_{\text{дис.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Растворы NH_3 окрашивают индикатор лакмус в синий цвет.

Установлено, что молекулы NH_4OH в водном растворе не существуют, поэтому формулу гидроксида аммония правильнее записывать в виде гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММИАКА

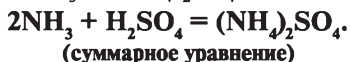
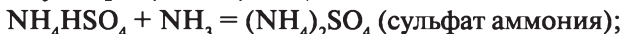
В химическом отношении аммиак — весьма реакционноспособное вещество. Являясь донором электронной пары, он может присоединять к себе ионы H^+ :



образуя при взаимодействии с кислотами соли аммония:



Многоосновные кислоты с NH_3 взаимодействуют ступенчато:

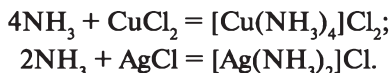


Соли аммония получаются и при взаимодействии водных растворов аммиака с кислотными оксидами:

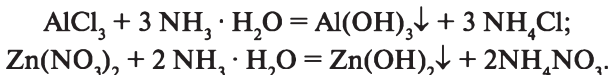


Образовывать в водном растворе ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму NH_3 может не только с ионами H^+ , но и с ионами металлов (особенно принадлежащих к *d*-семейству). В этом

случае образуются разнообразные комплексные соединения — аммиакаты, хорошо растворимые в H_2O . Данные реакции используются в аналитической химии для растворения осадков, образованных нерастворимыми в сильных кислотах солями:



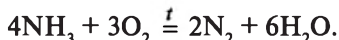
Поскольку гидрат аммиака — слабое основание, его удобно использовать для осаждения амфотерных гидроксидов из водных растворов солей, так как в этом случае исключается возможность растворения осадка при избытке реагента:



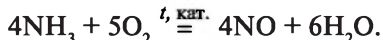
Если для таких целей использовать растворы других щелочей, то их нужно брать строго определенное количество во избежание растворения осадка избытком реагента.

Атом азота в молекуле NH_3 находится в своей низшей степени окисления —3. В связи с этим аммиак обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

Аммиак сгорает в O_2 с образованием азота и воды:



Если эту реакцию вести в присутствии катализатора, то вместо N_2 образуется оксид азота NO :

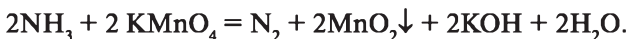


В ходе протекания этих реакций выделяется большое количество теплоты, поэтому смеси аммиака с воздухом или кислородом взрывоопасны.

Газообразный NH_3 может окисляться и при действии других окислителей:

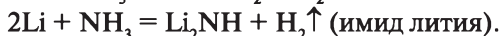
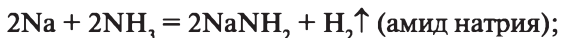


В водном растворе NH_3 окисляется KMnO_4 и многими другими сильными окислителями:

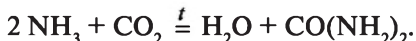


Серная и азотная кислоты (концентрированные и разбавленные) при обычных условиях NH_3 не окисляют, так как образуют с ним соли аммония.

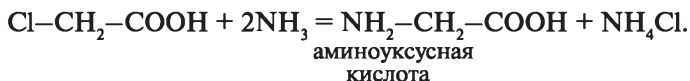
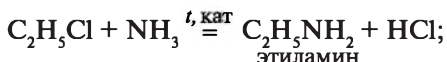
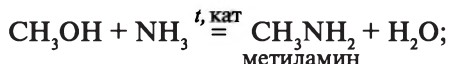
В некоторых случаях NH_3 в ОВР может выступать в роли окислителя за счет атомов Н, проявляющих в нем свою высшую степень окисления +1 и связанных с атомом азота сильно полярными связями. Для NH_3 реакции данного типа мало характерны. Только при взаимодействии с активными металлами (щелочными, щелочноземельными, Al, Mg) аммиак при соответствующих условиях может выступать в роли кислоты, замещая атомы водорода на атомы металла:



Взаимодействием NH_3 и CO_2 получают в больших количествах ценное азотное удобрение – мочевины:



Аммиак способен взаимодействовать со многими органическими веществами:

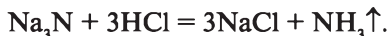
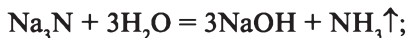


ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА

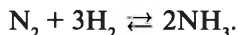
В лаборатории NH_3 получают, действуя щелочами на растворы солей аммония:



или водой и растворами кислот на нитриды металлов:



В промышленности NH_3 получают при взаимодействии H_2 и N_2 (процесс Габера). Это экзотермическая обратимая реакция:

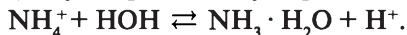
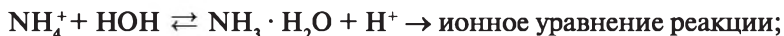


При обычных условиях она протекает с очень маленькой скоростью, поэтому, чтобы ее увеличить, применяют катализатор (металлическое железо с добавками Al_2O_3 , K_2O) и повышенную температуру ($t = 400\text{--}600^\circ\text{C}$). При этом скорость реакции существенно возрастает, но зато резко уменьшается выход NH_3 (так как при повышении t равновесие смещается в сторону обратной реакции). Чтобы повысить выход NH_3 , увеличивают давление. Это приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции. В заводских условиях применяют давление от 15 до 100 МПа. Большие значения давления использовать нецелесообразно, так как резко возрастает вероятность разрушения оборудования и удорожается сам процесс производства. Максимальный выход NH_3 при этом может достигать 60 %. Непрореагировавшую азото-водородную смесь после отделения NH_3 и доочистки опять возвращают в колонну синтеза NH_3 . Благодаря такой циркуляции, использование азото-водородной смеси удается довести до 95 %.

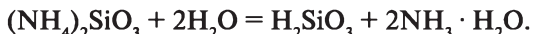
СОЛИ АММОНИЯ

Все соли аммония хорошо растворяются в H_2O . Так как они образованы слабым основанием (NH_4OH), то в водных растворах подвергаются гидролизу.

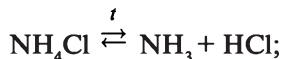
Водные растворы солей аммония, образованных сильными кислотами, имеют вследствие этого кислую реакцию.



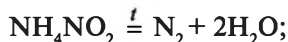
Если соль аммония образована слабой кислотой, то в водных растворах она будет гораздо сильнее подвергаться гидролизу, так как с H_2O при этом могут реагировать и ионы NH_4^+ , и кислотные остатки. Некоторые такие соли ($(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$) полностью распадаются на гидроксид аммония и кислоту и поэтому в водных растворах не существуют:



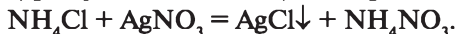
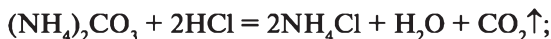
При нагревании соли аммония распадаются. Одни из них разлагаются обратимо на аммиак и кислоту:



другие (NH_4NO_3 , NH_4NO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), образованные кислотами, проявляющими сильные окислительные свойства, – необратимо:



Соли аммония, как и все другие соли, вступают в реакции ионного обмена:



Соли аммония разрушаются при действии на них растворами щелочей:



Эта реакция является качественной на ион NH_4^+ , так как выделяющийся при этом NH_3 легко определить по характерному резкому запаху.

ПРИМЕНЕНИЕ АММИАКА И СОЛЕЙ АММОНИЯ

Аммиак находит широкое применение в самых различных областях народного хозяйства. Его используют для получения азотной кислоты, взрывчатых веществ, солей аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), мочевины, которые являются ценными азотными удобрениями.

Хлорид аммония NH_4Cl , или нашатырь, используется при паянии.

В больших количествах NH_3 применяют как хладоагент в морозильных установках.

В виде нашатырного спирта аммиак используют в медицине и быту (стирка белья, чистка ковров и ювелирных изделий, выведение пятен).

Как реагент, аммиак находит применение в органическом синтезе для получения различных веществ.

ОКСИДЫ АЗОТА

Азот может образовать с кислородом пять оксидов, по составу формально отвечающих его степеням окисления от +1 до +5: $\overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}$; $\overset{+2}{\text{N}}\text{O}$; $\overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3$; $\overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2$; $\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. Первые два из них являются *несолеобразующими*, а остальные три – *кислотными*.

Строение молекул этих оксидов наиболее удовлетворительно описывается с помощью метода молекулярных орбиталей.

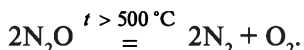
Непосредственно при взаимодействии O_2 и N_2 образуется только NO , остальные оксиды получают косвенным путем.

Оксиды азота являются неустойчивыми, при нагревании разлагаются с выделением O_2 и обладают сильными окислительными свойствами.

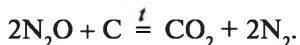
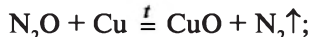
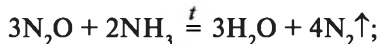
Все они, за исключением N_2O , ядовиты и при вдыхании поражают дыхательные пути, вызывая отек легких. Особенно токсичным является NO_2 .

Оксид азота(I) N_2O является бесцветным газом со слабым запахом и сладковатым вкусом ($t_{\text{хлп.}} \approx -90^\circ\text{C}$). Он умеренно растворим в воде (~ 1,3 объема в 1 объеме H_2O при 0°C) и при этом химически не взаимодействует с ней.

При нагревании разлагается на азот и кислород:



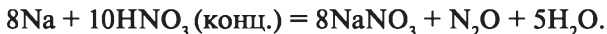
Обладает сильными окислительными свойствами. В атмосфере N_2O (как и в O_2) сгорают многие вещества, вспыхивает тлеющая лучина.



Получают оксид азота(I) при прокаливании нитрата аммония:



Выделяется N_2O (вместе с другими оксидами азота) и при действии концентрированной HNO_3 на активные металлы:



Вдыхание N_2O в смеси с воздухом вызывает характерное состояние опьянения, сопровождающееся значительным ослаблением болевых ощущений. На этом основано использование N_2O при хирургических операциях в качестве наркоза.

Вдыхание N_2O в небольших дозах вызывает конвульсивный смех. Этим объясняется происхождение тривиального названия N_2O — *веселящий газ*.

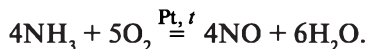
Оксид азота(II) NO — бесцветный газ, буряющийся при соприкосновении с воздухом ($t_{\text{кип.}} \approx -152^\circ C$). В воде он растворяется очень плохо и химически с ней не взаимодействует.

Молекула NO является парамагнитной, и атом азота в ней содержит неспаренный электрон. В газообразном состоянии молекулы NO не склонны к димеризации, но при понижении температуры эта способность возрастает и твердый оксид азота(II) уже состоит из диамагнитных молекул N_2O_2 или $(NO)_2$.

Газообразный NO легко реагирует с другими радикалами, поэтому его используют в качестве ингибитора реакций, протекающих по радикальному механизму.

Оксид азота(II) может быть получен непосредственным взаимодействием азота с кислородом при температуре электрической дуги.

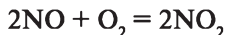
В промышленности NO в больших масштабах получают каталитическим окислением NH_3 при производстве азотной кислоты контактным способом:



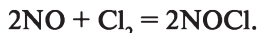
В лабораторных условиях NO можно получить взаимодействием меди с разбавленной азотной кислотой:



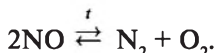
Оксид азота(II) является химически активным веществом и уже при комнатной температуре легко окисляется кислородом воздуха:



и присоединяет к себе галогены:



Ниже температуры $1000^\circ C$ NO практически не разлагается, но при дальнейшем нагревании начинает распадаться на N_2 и кислород:



Оксид азота(III) N_2O_3 является солеобразующим кислотным оксидом, которому соответствует азотистая кислота HNO_2 .

При н. у. N_2O_3 — темно-синяя жидкость ($t_{\text{кип.}} = 3,5^\circ\text{C}$), замерзающая при -100°C . Оксид азота(III) устойчив только в твердом состоянии при низких температурах. В жидком и газообразном виде он в значительной степени обратимо распадается согласно уравнению



Например, при 25°C и атмосферном давлении такому распаду подвергаются более 90 % от общего числа имеющихся молекул N_2O_3 . Ввиду обратимости этого процесса газовая смесь, содержащая одинаковые количества NO и NO_2 , ведет себя как N_2O_3 , поэтому реакции с участием оксида азота(III) можно записывать двояко:



или



Оксид азота(IV) представляет собой легко сжижаемый бурый газ ($t_{\text{кип.}} = 21^\circ\text{C}$). Жидкий NO_2 при охлаждении ниже -11°C превращается в бесцветную кристаллическую массу.

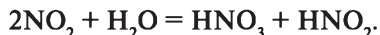
Молекулы NO_2 парамагнитны, так как атом азота в них содержит неспаренный электрон. В связи с этим они склонны к димеризации:



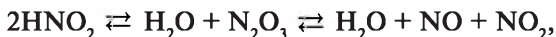
В интервале температур от 140°C до -11°C одновременно присутствуют обе формы оксида азота. При охлаждении процесс димеризации усиливается. Кристаллический оксид азота(IV) уже полностью состоит из димерных молекул N_2O_4 . Выше 140°C присутствуют только молекулы NO_2 .

При нагревании NO_2 обратимо разлагается на NO и O_2 . Однако при температуре больше 600°C и атмосферном давлении процесс разложения становится необратимым и в таких условиях NO_2 существовать не может.

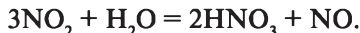
Растворение NO_2 (или N_2O_4) в H_2O сопровождается образованием азотной и азотистой кислот:



Так как азотистая кислота при этом легко распадается по обратной реакции:



то взаимодействие NO_2 с водой практически идет по уравнению



Если растворение оксида азота(IV) вести в присутствии избытка кислорода, то выделяющийся NO будет окисляться до NO_2 . В таких условиях можно полностью перевести NO_2 в азотную кислоту по суммарному уравнению



При этом выделяется энергия и образующийся раствор кислоты нагревается. Данный процесс можно ускорить, если его проводить при повышенном давлении.

Если растворять NO_2 в растворе щелочи, то образуется смесь солей азотной и азотистой кислот (соли HNO_2 (нитриты) в отличие от самой кислоты в растворе устойчивы):

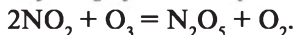
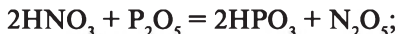


Оксид азота(V) (N_2O_5) при обычных условиях является твердым веществом. При температуре выше 30°C он возгоняется. Уже при обычных условиях N_2O_5 медленно распадается по реакции



При нагревании этот процесс значительно ускоряется и может приобретать даже взрывной характер.

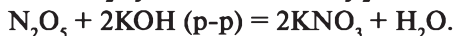
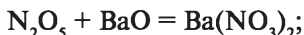
Оксид азота(V) получают осторожным обезвоживанием HNO_3 с помощью P_2O_5 или окислением NO_2 озоном:



Азот(V)-оксид является ангидридом азотной кислоты и образует ее при взаимодействии с H_2O :



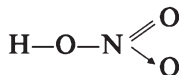
Он обладает всеми типичными свойствами кислотных оксидов, т. е. реагирует с оксидами и гидроксидами металлов с образованием солей:



АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Азотная кислота HNO_3 — это кислородсодержащая, сильная одноосновная кислота. Атом азота в ней проявляет свою высшую степень окисления +5, образуя четыре ковалентные связи с тремя атомами кислорода. Три связи являются обычными двухэлектронными ковалентными связями и образуются по обменному механизму. Четвертая связь образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной электронной пары атома азота, находящейся на s -подуровне его внешнего электронного слоя.

Структурная формула HNO_3 выглядит следующим образом:



Более полно строение молекулы азотной кислоты описывается с помощью метода молекулярных орбиталей.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В чистом виде HNO_3 представляет собой бесцветную жидкость, обладающую резким удушливым запахом. Температура кипения азотной кислоты равна $+83\text{ }^\circ\text{C}$, а ее плотность — $1,51\text{ г/см}^3$.

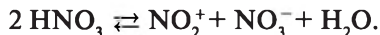
С водой азотная кислота смешивается в любых соотношениях.

Концентрированная азотная кислота «дымит» на воздухе, а при хранении окрашивается в желто-бурый цвет, который ей придает оксид азота(IV), образующийся в результате частичного обратимого разложения молекул кислоты на свету или при нагревании:



С учетом этого хранить азотную кислоту следует в прохладном темном месте.

Собственная ионизация чистой 100%-ной HNO_3 крайне незначительна:



При добавлении к кислоте H_2O ее диссоциация начинает протекать по другому механизму:



С разбавлением раствора равновесие этого процесса все в большей мере смещается в правую сторону.

В концентрированных растворах ($w(\text{HNO}_3) > 65\%$) $\alpha_{\text{дис}}$ кислоты небольшая, большинство ее молекул находятся в недиссоциированном виде.

В разбавленных же растворах ($w(\text{HNO}_3) < 20\%$) кислота ведет себя как сильный электролит и распадается на ионы практически полностью.

Азотная кислота и ее растворы разъедают текстильные ткани, при попадании на кожу вызывают химические ожоги различной степени тяжести (в зависимости от концентрации кислоты). Разбавленная азотная кислота имеет кислый вкус, окрашивает индикатор лакмус в красный цвет.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

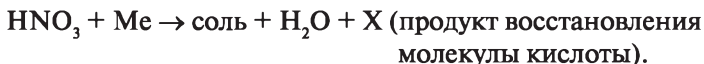
Характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность, обусловленная атомом азота, находящимся в своей высшей степени окисления +5.

В связи с этим при взаимодействии кислоты с восстановителями в качестве одного из продуктов реакции всегда будет выступать соединение, в котором азот проявляет более низкую степень окисления, чем в HNO_3 , а именно: $\overset{+4}{\text{NO}_2}$, $\overset{+2}{\text{NO}}$, $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$, $\overset{0}{\text{N}_2}$ или $\overset{-3}{\text{NH}_3}$ (NH_4NO_3 в избытке кислоты).

Наибольший интерес в этом плане представляет взаимодействие азотной кислоты с металлами.

Установлено, что и разбавленная, и концентрированная HNO_3 реагирует почти со всеми металлами, как стоящими в ряду напряжений до водорода, так и после него. Исключение составляют некоторые благородные металлы (Au , Pt).

При этом образуется соль, H_2O и один или несколько из перечисленных продуктов восстановления молекул кислоты:



Данные реакции протекают по сложному механизму, который в достаточной мере пока не выяснен. В роли восстановителя в них выступают атомы металла, а окислителем в зависимости от концентрации кислоты могут быть молекулы HNO_3 , а также вещества или частицы, образующиеся при их разложении (например, NO_2) либо диссоциации (ионы NO_2^+ , H^+). Количественный и качественный состав окислителей при этом будет зависеть от концентрации и температуры раствора или, другими словами, от состояния кислоты в растворе.

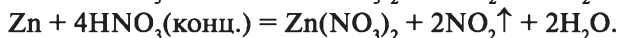
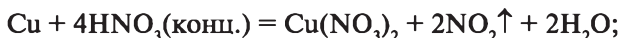
Следует подчеркнуть, что даже при взаимодействии разбавленной кислоты с металлами H_2 , как правило, не выделяется. Можно предположить, что в момент образования он тут же окисляется избытком кислоты до H_2O .

Опытным путем установлено, что при действии азотной кислоты на тот или иной металл чаще всего образуется смесь, состоящая из нескольких продуктов восстановления молекул кислоты (X).

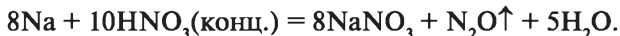
Их количественное соотношение в данной смеси будет определяться многими факторами, главными из которых являются активность металла, концентрация кислоты и температура реакции.

При составлении уравнений таких реакций указывают, как правило, только один (основной) продукт X.

Так, при взаимодействии концентрированной HNO_3 с малоактивными металлами и металлами средней активности в качестве основного продукта восстановления молекул кислоты выступает оксид азота(IV):



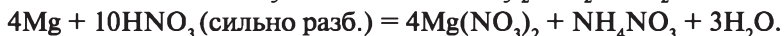
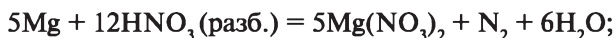
При взаимодействии же с активными металлами основным продуктом может быть N_2O :



Разбавленная азотная кислота, реагируя с малоактивными металлами, восстанавливается обычно до NO :



а при взаимодействии с активными металлами — до N_2 или NH_3 (NH_4NO_3) в зависимости от концентрации кислоты:



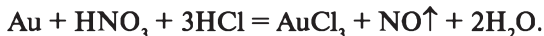
Образование NH_4NO_3 при реакции металла с разбавленной азотной кислотой объясняется взаимодействием выделяющегося аммиака с избытком HNO_3 в растворе.

Таким образом, глубина восстановления HNO_3 при взаимодействии с металлами возрастает с увеличением активности металла и уменьшением концентрации кислоты в растворе.

Концентрированная азотная кислота (в отличие от разбавленной) при обычных условиях и на холоде не взаимодействует с некоторыми металлами: Al, Fe, Cr, Pb — из-за эффекта «пассивации». Однако при нагревании реакция становится возможной.

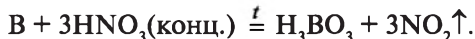
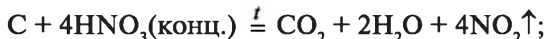
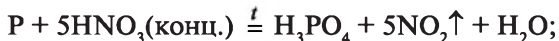
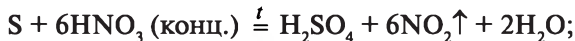
Железо и хром при действии на них концентрированной и разбавленной HNO_3 окисляются до +3.

Концентрированная и разбавленная HNO_3 золото, платину и некоторые другие благородные металлы не растворяет ни при обычных условиях, ни при нагревании. Вместе с тем смесь, состоящая из трех объемов концентрированной соляной кислоты и одного объема концентрированной HNO_3 , позволяет это сделать:



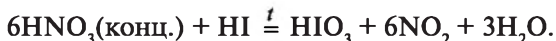
Такая смесь называется царской водкой, и ее действие объясняется тем, что концентрированная HNO_3 обратимо окисляет HCl до хлора, который в начальный момент выделяется в атомарном виде и является активным действующим реагентом. Именно поэтому при растворении благородных металлов в царской водке получают не их нитраты, а хлориды, т. е. соли соляной кислоты.

Азотная кислота (особенно при нагревании) способна окислять не только металлы, но и многие неметаллы, кроме кремния, азота, фтора, хлора. При этом концентрированная HNO_3 восстанавливается чаще всего до NO_2 , а разбавленная — до NO:



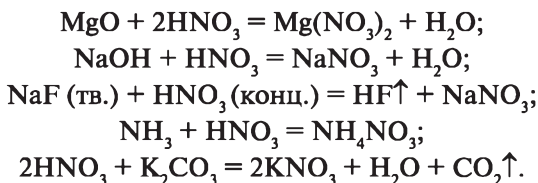
Многие сложные вещества (HCl , HI , HBr (но не HF), H_2S , SO_2), обладающие восстановительными свойствами, тоже окисляются HNO_3 :





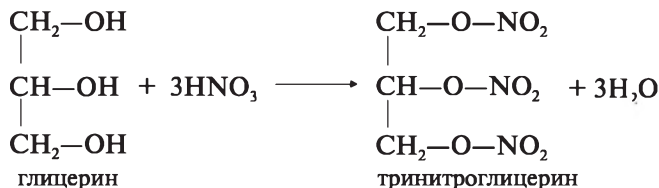
Из-за ярко выраженных окислительных свойств HNO_3 не используют для вытеснения из солей кислот с восстановительной способностью (H_2S , HI , HBr , HCl , $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Азотная кислота, особенно разбавленная, обладает всеми свойствами кислот и реагирует с оксидами и гидроксидами металлов, солями, аммиаком. В водном растворе данные ионообменные реакции протекают до конца, если один из продуктов удаляется из сферы реакции в виде осадка либо газа или является слабым электролитом:

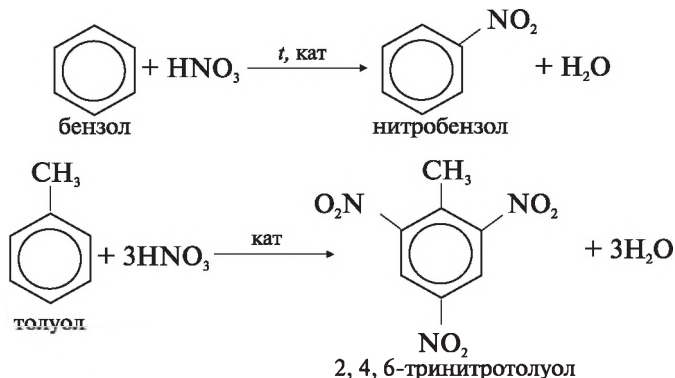


Азотная кислота может реагировать и с органическими соединениями.

1. Образует сложные эфиры со спиртами, углеводами:



2. Замещает атомы Н в молекулах бензола и его гомологов (реакция нитрования):



В этом случае используют смесь концентрированных серной и азотной кислот, которая называется *меланж*. Серная кислота выступает в роли катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

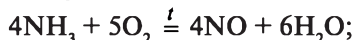
В лаборатории HNO_3 получают действием на ее твердые сухие соли при слабом нагревании ($\sim 80\text{--}90^\circ\text{C}$) концентрированной серной кислотой H_2SO_4 :



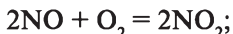
Вследствие более низкой температуры кипения ($t_{\text{кип.}} \sim 84^\circ\text{C}$) по сравнению с H_2SO_4 ($t \sim 340^\circ\text{C}$) азотная кислота в условиях проведения реакции будет испаряться, способствуя тем самым ее необратимому протеканию.

В промышленности HNO_3 получают в три стадии из NH_3 :

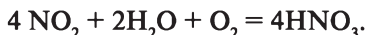
1-я – окисление NH_3 на платиновом катализаторе до NO :



2-я – окисление кислородом воздуха NO до NO_2 :



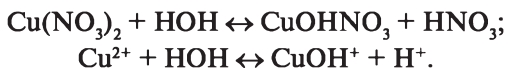
3-я – поглощение NO_2 водой в присутствии избытка воздуха:



При этом удастся получить азотную кислоту с массовой долей $\sim 50\text{--}60\%$. Более концентрированная (до 98%) кислота образуется, если растворять NO_2 в H_2O при повышенном давлении и в присутствии O_2 .

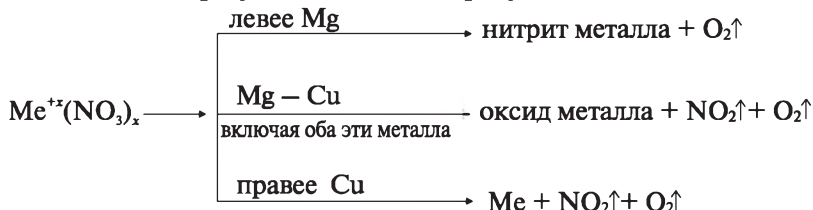
СОЛИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота образует только один вид солей – средние соли, которые называются *нитратами*. Они практически все хорошо растворимы в H_2O . Гидролизу из них подвергаются только те, которые образованы слабым основанием:

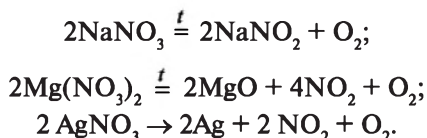


Вследствие этого их водные растворы будут иметь кислую реакцию.

Соли азотной кислоты термически неустойчивы и при нагревании разлагаются, причем продукты разложения зависят от положения солеобразующего металла в ряду активностей металлов:



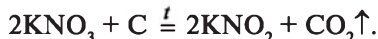
Например:



Таким образом, при разложении нитратов металлов всегда выделяется кислород, поэтому их смеси с горючими веществами сгорают чрезвычайно быстро. На этом основано применение нитратов щелочных металлов в пиротехнике и для изготовления различных сортов пороха. Например, черный порох представляет собой смесь KNO_3 , серы и углерода. Горение его протекает по уравнению



Если на раскаленный уголек бросить кусочек твердого нитрата, то можно наблюдать появление вспышки:



Эта реакция используется для распознавания солей азотной кислоты.

Нитраты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония называются *селитрами*. Они применяются как минеральные удобрения.

Как известно, в природе совершается непрерывный круговорот азота. Однако ежегодно в виде урожая с полей убираются наиболее богатые белками части растений, например зерно, клубни. Они уже не могут вернуться в почву, чтобы восполнить в ней убыль связанного азота, поэтому необходимо внесение минеральных удобрений.

К числу важнейших азотных удобрений относятся аммиачная селитра NH_4NO_3 , калийная селитра KNO_3 , натриевая селитра

ра NaNO_3 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, аммиачная вода (раствор NH_3 в воде), мочеви́на, или карба́мид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, соли аммония с фосфорной кислотой: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота находит широкое применение для получения красителей, взрывчатых веществ, азотных удобрений, лекарств. Продукт нитрования целлюлозы используется для получения целлулоида, фотопленки. Органические нитросоединения применяют для получения пластмасс, искусственных волокон. В лабораторной практике азотная кислота в виде царской водки используется для перевода в растворимое состояние благородных металлов: Au, Pt, Os.

ФОСФОР

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Фосфор — это неметалл. Он является наиболее распространенным на Земле элементом VA-группы (~0,08 % по массе в земной коре, занимает 12-е место по распространенности среди всех элементов) и представлен только одним нуклидом $^{31}_{15}\text{P}$. В природе фосфор в свободном виде не встречается. Важнейшими природными соединениями фосфора являются минералы *фосфорит* $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, *фторапатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (реже CaCl_2) и *гидроксиапатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, образующие самостоятельные месторождения на суше.

В виде солей фосфорной кислоты в рассеянном виде фосфор повсеместно встречается в почве, природных водах.

Кроме того, фосфор является постоянной составной частью тканей человека, животных и растений.

Организм взрослого человека содержит более одного килограмма фосфора, основная масса которого содержится в костной ткани в виде гидроксиапатита. Часть фосфора в организме человека распределена в мышечной, нервной и мозговой тканях.

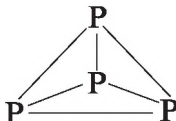
Фосфор входит в состав нуклеиновых кислот (ДНК и РНК), аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ).

Растениями фосфор извлекается из почвы, а животные получают его с растительной пищей. После отмирания растительных и животных организмов фосфор снова переходит в почву. Так осуществляется круговорот фосфора в природе.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРА

Элемент фосфор образует несколько аллотропных модификаций, главными из которых являются белый, красный и черный

фосфор. Эти модификации являются твердыми веществами и отличаются друг от друга строением кристаллической решетки. Так, *белый фосфор* имеет молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой расположены молекулы P_4 :



Они имеют форму правильной треугольной пирамиды. Каждый атом Р находится в одной из вершин пирамиды и связан тремя σ -связями с другими тремя атомами.

Как и все вещества с молекулярной решеткой, белый фосфор легко плавится ($t_{\text{плав.}} \approx 44^\circ\text{C}$) и летуч. Он хорошо растворяется в органических растворителях и чрезвычайно ядовит. Вследствие высокой химической активности белый фосфор хранят под водой и по возможности в темноте. При хранении на свету, и особенно при нагревании, белый фосфор переходит в более стабильные полимерные модификации, из которых наиболее устойчивыми являются красный и черный фосфор.

При нагревании без доступа воздуха до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ белый фосфор превращается в *красный*, который может существовать в виде нескольких кристаллических модификаций. Их структуры окончательно не установлены, но все они являются полимерными веществами, состоящими из пирамидально связанных атомов Р (рис. 9). При возгонке красного фосфора ($t \sim 423^\circ\text{C}$) в пар переходят молекулы P_2 , которые затем рекомбинируются в молекулы P_4 .

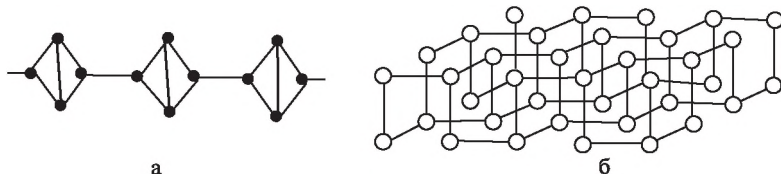


Рис. 9. Структура красного (а) и черного (б) фосфора

Черный фосфор образуется при нагревании под большим давлением белого фосфора или при длительном нагревании красного фосфора. Он имеет атомную слоистую кристаллическую решетку (см. рис. 9) и по внешнему виду напоминает графит.

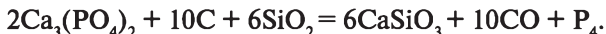
Красный, и особенно черный, фосфор химически намного устойчивее белого. Так, если белый фосфор на воздухе самовоспламеняется при 50°C , то красный — выше 250°C , а черный — выше 400°C .

Красный и черный фосфор не ядовиты и почти не растворяются во всех растворителях. Атомы Р в них, как и в белом фосфоре, проявляют валентность 3.

Аллотропные модификации фосфора при записи уравнений химических реакций для упрощения обозначаются буквой Р.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРА

В промышленности фосфор получают прокаливанием фосфата кальция с углем и песком в электрических печах при 1500 °С:



При конденсации выделяющихся паров образуется белый фосфор, который длительным нагреванием переводят в красный.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРА

В таблице Менделеева химический элемент Р имеет порядковый номер 15 и расположен в третьем периоде, VA-группе. Заряд ядра равен +15, вокруг ядра вращается 15 электронов. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & s & & & & & \\
 1 & \uparrow\downarrow & & & & & \\
 & & p & & & & \\
 2 & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & & d \\
 \text{P } 3 & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & &
 \end{array}$$

В невозбужденном состоянии на внешнем энергетическом уровне у атома Р находится три неспаренных электрона. Значит, в этом случае фосфор в соединениях будет проявлять валентность 3.

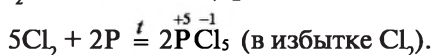
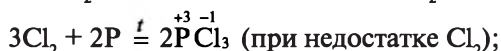
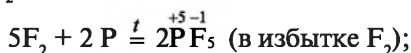
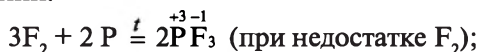
Однако в возбужденном состоянии число неспаренных электронов может увеличиваться до 5. Соответственно и валентность тоже будет равна 5.

Атомы Р в соединениях могут проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

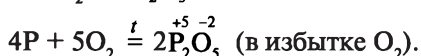
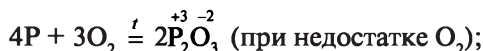
Положительную степень окисления атомы Р проявляют при взаимодействии с атомами более электроотрицательных элементов, чем сами (F, O, Cl, N, S, C). В этом случае они выступают в роли восстановителя и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом равна +3 в невозбужденном состоянии или +5 в возбужденном состоянии.

Отрицательную степень окисления атомы Р проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами (H, Si, металлы), при этом они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов три недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления в этом случае равна -3.

Так, при взаимодействии с галогенами (F₂, Cl₂) Р образует два вида соединений:

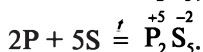
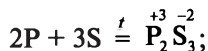


С кислородом фосфор образует два оксида в зависимости от своей степени окисления:



Это кислотные оксиды и им соответствуют кислоты H₃⁺³PO₃, H₃⁺⁵PO₄.

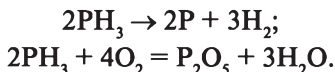
При нагревании с серой фосфор также может образовать несколько соединений:



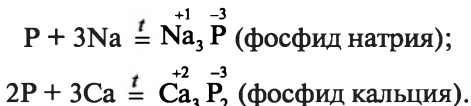
С азотом и углеродом Р может образовывать нестойкие соединения только в очень жестких условиях (электролиз, $t \approx 2000^\circ\text{C}$).

С водородом фосфор реагирует только при высоких температурах, но в этих условиях образующееся вещество PH₃ (фосфин) тут же разлагается, поэтому его получают обычно косвенным путем из фосфидов.

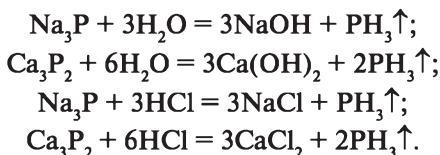
Фосфин — это газ с характерным чесночным запахом, ядовит. Очень неустойчив. Легко разрушается уже при обычных условиях, а также окисляется кислородом воздуха:



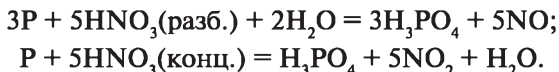
При нагревании P может взаимодействовать с наиболее активными металлами (щелочными, щелочноземельными), образуя *фосфиды*:



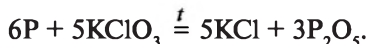
Фосфиды металлов легко разлагаются H_2O и растворами кислот:



Фосфор может окисляться азотной кислотой:

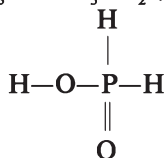
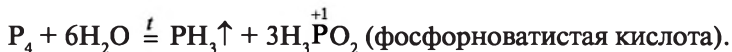
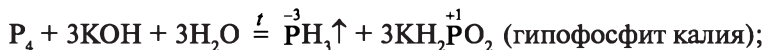


Энергично, с образованием пламени, взаимодействует P с бертолетовой солью:



Эта реакция протекает при зажигании спичек.

Белый фосфор при нагревании реагирует с растворами щелочей и H_2O :



ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРА

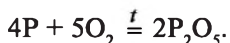
Большая часть фосфора, получаемого в промышленности, расходуется на производство H_3PO_4 . Красный фосфор используется при изготовлении спичек, а также в металлургии как добавка для получения различных сортов стали и сплавов.

При горении фосфора образуется густой белый дым, поэтому белым фосфором снабжают боеприпасы, предназначенные для образования дымовых завес.

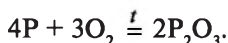
Большое количество фосфора идет на производство фосфорорганических препаратов, к числу которых относятся эффективные инсектициды.

ОКСИДЫ ФОСФОРА

Взаимодействие фосфора с кислородом в зависимости от условий ведет к образованию различных продуктов. При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) получается его высший оксид — *фосфорный ангидрид* P_2O_5 :

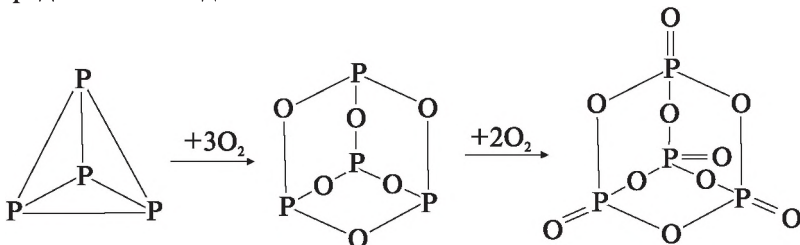


Горение при недостатке кислорода (или воздуха) либо медленное окисление приводит к образованию *фосфористого ангидрида* P_2O_3 :



Оба этих оксида являются кислотными. При обычных условиях они являются твердыми веществами и могут существовать в виде нескольких модификаций.

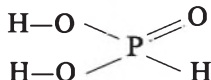
При окислении белого фосфора или его паров получают димерные формы оксидов P_4O_6 и P_4O_{10} , образование которых можно представить в виде схемы:



Эти модификации легко возгораются и активно взаимодействуют с H_2O .

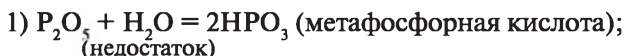
При окислении твердых образцов красного и черного фосфора могут образовываться более сложные полимерные формы оксидов. Однако в уравнениях химических реакций состав оксидов фосфора, как правило, отображают с помощью упрощенных формул P_2O_3 и P_2O_5 .

Взаимодействуя с водой, P_2O_3 медленно образует фосфористую кислоту H_3PO_3 . Несмотря на наличие в ее молекуле трех атомов водорода, H_3PO_3 в химическом плане ведет себя как двухосновная кислота средней силы. Строение ее можно отобразить следующей структурной формулой:

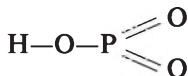


Оксид фосфора(V) при взаимодействии с H_2O в конечном итоге образует фосфорную кислоту H_3PO_4 . Однако этот процесс является многостадийным и протекает вначале через образование промежуточных полифосфорных кислот.

В упрощенном виде его можно представить следующим образом:



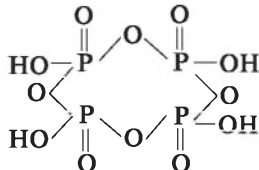
Метафосфорная кислота HPO_3



в чистом виде, как и ее соли, не выделена, может существовать только в полимерной форме $(HPO_3)_n$.

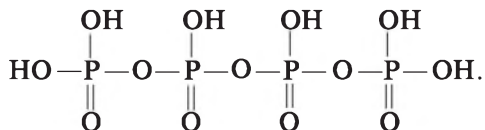
Рассмотрим более подробно гидратацию димерной модификации фосфорного ангидрида P_4O_{10} .

На первой стадии этого процесса образуется тетраметафосфорная кислота $(HPO_3)_4$:



При дальнейшей гидратации тетраметафосфорная кислота превращается в тетрафосфорную:





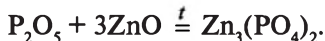
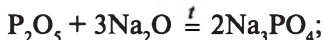
Далее происходит последовательное отщепление молекул H_3PO_4 с образованием сначала трифосфорной ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), затем ди- или пиродифосфорной ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и в конечном итоге — только ортофосфорной кислоты (H_3PO_4):



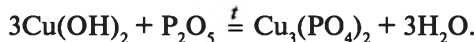
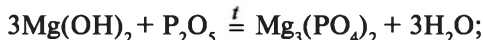
Гидратация полимерных модификаций P_2O_5 протекает сложнее, чем гидратация P_4O_{10} , через образование других полифосфорных кислот, но в результате тоже получается H_3PO_4 .

При обычных условиях взаимодействие оксида фосфора(V) с H_2O протекает медленно, но при нагревании этот процесс ускоряется и в избытке H_2O очень быстро образуется H_3PO_4 .

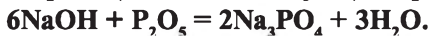
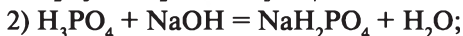
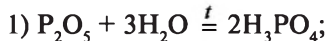
Оксид фосфора(V) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. При нагревании он взаимодействует с основными оксидами с образованием солей фосфорной кислоты:



Аналогично протекает реакция и при взаимодействии с твердыми основаниями:

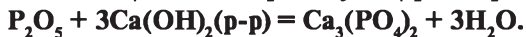
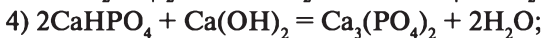
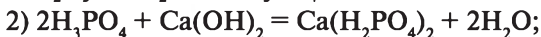


С водными растворами щелочей оксид фосфора(V) реагирует в несколько стадий:



(суммарное уравнение)

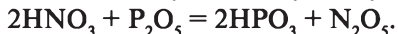
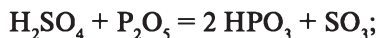
Для раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эта реакция будет выглядеть следующим образом:



(суммарное уравнение)

В окислительно-восстановительных реакциях P_2O_5 может выступать только в роли окислителя, но так как соединения фосфора со степенью окисления +5 являются наиболее устойчивыми, то эти реакции для него мало характерны.

Фосфорный ангидрид обладает сильными гигроскопическими свойствами, его используют для сушки газов и органических жидкостей. Он может у различных веществ отнимать химически связанную воду, например превращать HNO_3 в N_2O_5 , а H_2SO_4 — в SO_3 :



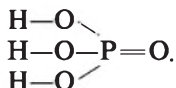
Благодаря этому P_2O_5 широко используют в качестве сильного дегидратирующего средства в органическом синтезе.



ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Фосфорная кислота (H_3PO_4) — это трехосновная кислородсодержащая кислота. Структурная формула ее выглядит следующим образом:

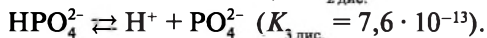
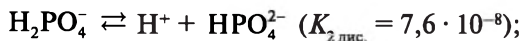


В чистом виде H_3PO_4 — твердое вещество белого цвета ($t_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$), с H_2O смешивается в любых соотношениях.

В водных растворах она диссоциирует в три стадии. По первой стадии H_3PO_4 диссоциирует как кислота средней силы:



по двум последующим стадиям — как слабая:



В целом фосфорную кислоту с известной долей условности относят к слабым электролитам и в ионных уравнениях реакций, протекающих в водных растворах, ее записывают в молекулярном виде.

Растворы кислоты имеют кислый вкус, окрашивают индикатор лакмус в красный цвет, при попадании на кожу вызывают химические ожоги, разъедают текстильные ткани.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

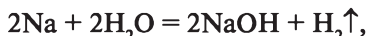
Фосфорная кислота обладает всеми типичными свойствами кислот.

Растворы фосфорной кислоты могут реагировать с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. Поскольку почти все соли H_3PO_4 нерастворимы в H_2O , ее реакция с металлами чаще всего идет только в начальный момент времени, пока осаждающаяся соль не покроет всю поверхность металла и не затруднит доступ кислоты к его глубинным слоям. После этого реакция, если осадок достаточно плотный, прекращается:

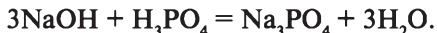


Растворимые соли фосфорной кислоты образованы щелочными металлами, но эти металлы с разбавленными растворами кислоты, вероятнее всего, реагируют в две стадии.

Вначале металл взаимодействует с H_2O :



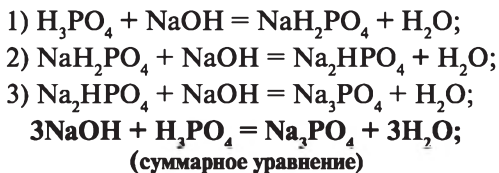
а затем образовавшаяся щелочь реагирует с кислотой:



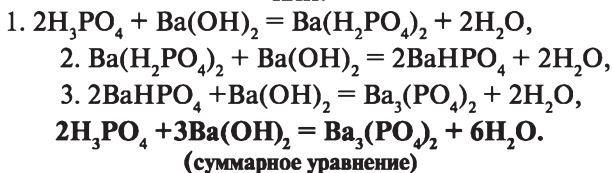
При этом в зависимости от молярного соотношения щелочи и кислоты в растворе могут получаться как кислые, так и средние соли.

С оксидами многих металлов растворы H_3PO_4 взаимодействуют также только в начальный момент времени, пока нерастворимая соль плотной пленкой не покроет всю поверхность оксида металла. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с разбавленными растворами кислоты, как и сами эти металлы, могут реагировать в две стадии.

Взаимодействие H_3PO_4 с растворами щелочей протекает ступенчато, например:

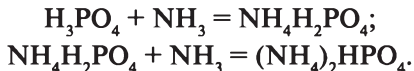


или:



Если щелочь взять в недостатке, то реакция может прекратиться на любой из промежуточных стадий, в зависимости от молярного соотношения исходных веществ.

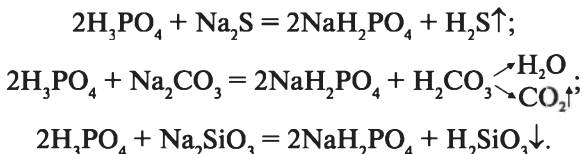
В несколько стадий протекает и взаимодействие растворов H_3PO_4 с аммиаком:



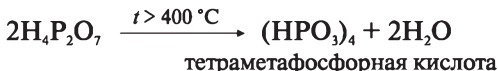
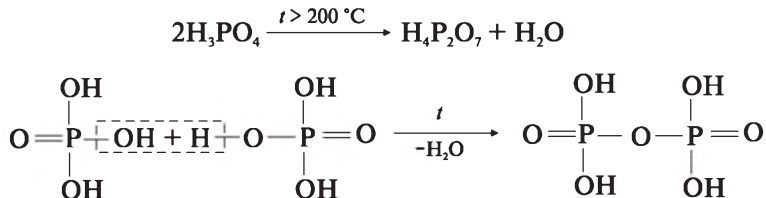
Фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ в этих условиях получить нельзя, так как вследствие гидролиза он тут же полностью превращается в гидрофосфат аммония:



Фосфорная кислота сильнее, чем угольная, сероводородная и кремниевая, поэтому может вытеснять перечисленные кислоты из водных растворов их солей:

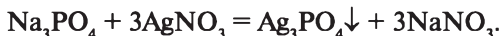


К числу специфических свойств фосфорной кислоты следует отнести ее постепенное обезвоживание при сильном нагревании с образованием сначала ди- или пиродифосфорной кислоты $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, а затем тетраметафосфорной:



Данный процесс обратен переходу тетраметафосфорной кислоты в H_3PO_4 при растворении оксида фосфора(V) в воде.

Качественной реакцией на фосфорную кислоту и ее соли в растворе является взаимодействие с AgNO_3 . При этом образуется осадок фосфата серебра(I) желтого цвета:



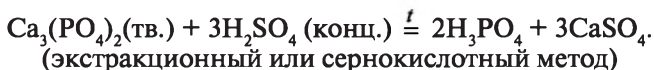
Данная реакция позволяет установить присутствие в реакционной системе других фосфорных кислот и их солей.

Пирофосфорная и полифосфорные кислоты и их соли, взаимодействуя с AgNO_3 , образуют осадок белого цвета.

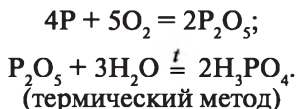
ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В промышленности получают фосфорную кислоту двумя основными способами.

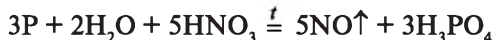
1. Действием концентрированной H_2SO_4 на твердый $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ при нагревании:



2. Сжиганием фосфора до оксида фосфора(V) с последующим растворением его в H_2O при нагревании:



В лаборатории небольшие количества фосфорной кислоты можно получить окислением фосфора 30%-ной азотной кислотой:

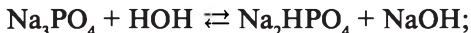


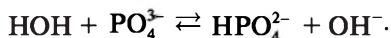
СОЛИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорная кислота образует три вида солей: *средние (фосфаты)* и два вида *кислых (гидрофосфаты и дигидрофосфаты)*. Большинство средних солей H_3PO_4 нерастворимы в H_2O . Исключение составляют фосфаты щелочных металлов (кроме фосфата лития). Кислые соли (особенно дигидрофосфаты) значительно лучше растворяются в H_2O , чем средние.

Так, например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворим, CaHPO_4 мало растворим, а $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ хорошо растворим в H_2O .

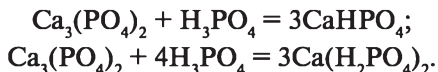
Растворимые средние соли фосфорной кислоты подвергаются гидролизу по аниону кислоты, и их растворы имеют сильно щелочную реакцию:





Кислые соли (особенно дигидрофосфаты) гидролизуются в значительно меньшей степени, чем средние. Кроме того, образующиеся при этом продукты гидролиза: H_2PO_4^- , H_3PO_4 — могут частично диссоциировать с образованием ионов H^+ . Вследствие этого в растворах гидрофосфатов среда является слабощелочной, а в растворах дигидрофосфатов даже слабокислой, так как процесс диссоциации H_2PO_4^- -ионов превалирует над процессом их гидролиза.

Многие средние соли фосфорной кислоты легко превращаются в кислые при добавлении к ним H_3PO_4 :



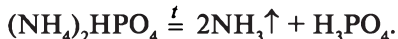
К нагреванию соли фосфорной кислоты относятся по-разному.

Фосфаты являются термически устойчивыми и при нагревании плавятся, не разлагаясь. В то же время гидрофосфаты при прокаливании превращаются в пиро- или дифосфаты:



а дигидрофосфаты — в полиметафосфаты.

Гидрофосфат аммония и дигидрофосфат аммония при нагревании разлагаются на NH_3 и фосфорную кислоту:



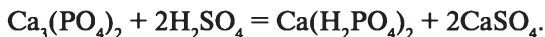
ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Фосфор является одним из тех элементов, которые необходимы для питания растений. При интенсивной эксплуатации сельскохозяйственных запас соединений фосфора в почве быстро уменьшается, поэтому их необходимо вносить постоянно. В связи с этим соли фосфорной кислоты широко используются в качестве минеральных удобрений. Наиболее известными среди них являются фосфоритная, или костная, мука, простой суперфосфат, двойной суперфосфат, преципитат, аммофос.

Фосфоритная, или костная, мука — это измельченный природный фосфорит или измельченные кости животных. Она представляет собой сухой тонкий порошок серого, желтоватого или бурого цвета. Основным веществом в нем является $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Фосфоритная мука является трудноусваиваемым удобрением. Она плохо

растворяется в H_2O , поэтому эффективна на кислых подзолистых почвах. Обладает длительным сроком действия.

Простой суперфосфат получают обработкой природных фосфоритов серной кислотой:



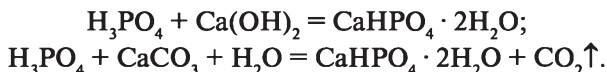
Образующаяся смесь содержит дигидрофосфат кальция, хорошо растворяющийся в H_2O , и сульфат кальция, являющийся бесполезным «балластом». Простой суперфосфат – наиболее распространенное фосфорное удобрение, которое пригодно для любых почв.

Двойной суперфосфат получают обработкой природных фосфатов фосфорной кислотой:



Его главным преимуществом является отсутствие или очень малое содержание «балласта», поэтому применение двойного суперфосфата более эффективно, чем такого же количества простого суперфосфата.

Преципитат получают нейтрализацией фосфорной кислоты гидроксидом кальция (в виде известкового молока) или карбонатом кальция:



Преципитат может быть использован на всех видах почв и для всех сельскохозяйственных культур. Кроме того, он способен уменьшать кислотность почв.

Аммофос относится к смешанным или комплексным удобрениям и представляет собой смесь двух солей – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Кроме фосфора, он содержит в себе и второй питательный элемент – азот. Получают аммофос взаимодействием раствора кислоты с аммиаком или аммиачной водой.

Еще более комплексным удобрением является *аммофоска* – смесь аммофоса и калийной селитры KNO_3 . Это удобрение содержит в себе уже три питательных элемента – фосфор, азот и калий.

На получение перечисленных минеральных удобрений расходуется основная часть производимой промышленностью фосфорной кислоты. Кроме того, H_3PO_4 используется как катализатор в органическом синтезе, для производства кормовых добавок, в пищевой и сахарной промышленности. Растворимые фосфаты применяются для пропитки тканей, древесины с целью придания им огнестойкости; при производстве моющих средств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IVA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В IVA-группу входят следующие элементы: углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Они принадлежат к семейству *p*-элементов и встречаются в природе только в связанном виде. Исключение составляет углерод, который в значительных количествах присутствует на Земле и в свободном виде, образуя простые вещества: алмаз, графит.

Из элементов IVA-группы наиболее распространены на Земле кремний (массовая доля в земной коре $\approx 27\%$) и углерод ($\approx 0,1\%$ по массе). Кремний при этом занимает 2-е место по распространенности среди всех элементов, уступая только кислороду. Германий, олово и свинец встречаются в природе значительно реже ($\approx 7 \cdot 10^{-4}\%$; $4 \cdot 10^{-3}$ и $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе соответственно).

Все элементы IVA-группы присутствуют на Земле в виде нескольких стабильных нуклидов, причем больше всего нуклидов имеет олово — 10; свинец и германий — по 4 каждый; кремний — 3 и углерод — 2.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IVA-ГРУППЫ

По своим физическим и химическим свойствам углерод и кремний принадлежат к неметаллам, германий является амфотерным или переходным элементом, а олово и свинец в целом характеризуются как металлы.

Некоторые физические свойства атомов элементов IVA-группы и образуемых ими простых веществ представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, с ростом атомного номера элемента на-

блюдается увеличение радиусов его атомов, уменьшение значения энергии ионизации и относительной электроотрицательности.

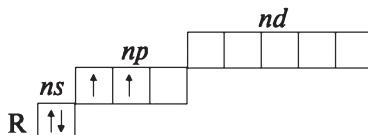
Таким образом, для элементов IVA-группы сверху вниз происходит типичное усиление металлических свойств, а значит, и их восстановительной способности.

Таблица 5

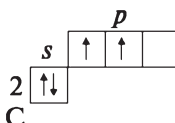
**Некоторые физические свойства атомов элементов IVA-группы
и образуемых ими простых веществ**

Физические свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,062	0,107	0,109	0,124	0,122
Энергия ионизации атома, кДж/моль	~1090	~790	~760	~710	~716
Относительная электроотрицательность	2,5	1,74	2,02	1,72	1,55
Агрегатное состояние образуемого простого вещества (при н. у.)	Твердое тело	Твердое тело	Твердое тело	Твердое тело	Твердое тело
Температура плавления простого вещества, °C	>3500 °C	1415	937	232	327
Плотность простого вещества ρ , г/см ³	2,265 (графит)	2,328	5,323	5,846 (для α -Sn)	11,336

Атомы элементов IVA-группы имеют одинаковое строение внешнего электронного слоя и содержат на нем 4 электрона:

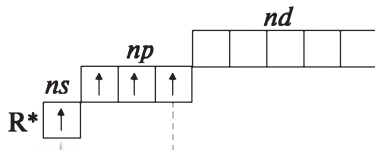


Углерод отличается от всех остальных элементов тем, что на внешнем энергетическом уровне у него отсутствует *d*-подуровень.



В невозбужденном состоянии элементы IVA-группы имеют на внешнем слое только 2 неспаренных электрона. Значит, валентность их в этом случае будет равна 2 и по обменному механизму они могут образовать только 2 ковалентные связи. В возбужден-

ном состоянии число неспаренных электронов увеличивается до 4 за счет распаривания электронной пары:



Соответственно и валентность в этом случае тоже будет равна 4.

Элементы подгруппы углерода в соединениях могут проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

Положительную степень окисления они проявляют при взаимодействии с более электроотрицательными атомами, чем сами, выступают в роли восстановителей и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом равна +2 в невозбужденном состоянии или +4 в возбужденном, причем степень окисления +2 для элементов, стоящих в начале группы (C, Si, Ge), мало характерна. Такие соединения малочисленны, неустойчивы и в момент образования легко превращаются в соединения со степенью окисления +4. Однако для элементов, стоящих в конце группы, устойчивость таких соединений повышается, и они (например, для Pb, Sn) легко могут быть получены.

Отрицательную степень окисления элементы подгруппы углерода проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами. В этом случае они выступают в роли окислителей и забирают от других атомов 4 недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления при этом равна -4.

С водородом элементы подгруппы углерода образуют соединения общего вида — RH_4 . Это газообразные вещества, плохо растворимые в H_2O . Их водные растворы не обладают ни кислотными, ни основными свойствами. Устойчивость водородных соединений в группе сверху вниз резко уменьшается. Уже силан (SiH_4) при обычных условиях может самопроизвольно разрушаться, а PbH_4 выделить не удастся.

Элементы подгруппы углерода образуют с кислородом оксиды общей формулы — $\overset{+2}{\text{R}}\overset{-2}{\text{O}}$ и $\overset{+4}{\text{R}}\overset{-2}{\text{O}_2}$. Оксиды RO для элементов, стоящих в начале группы (C и Si), являются несолеобразующими, а для остальных элементов группы — амфотерными с постепенным нарастанием основных свойств. Так, у GeO преобладают кислотные свойства, а у PbO — основные.

Оксиды RO_2 обладают кислотными свойствами, им соответствуют кислоты вида H_2RO_3 . Сила этих кислот в группе сверху вниз убывает, что объясняется увеличением в той же последовательности у ее элементов металлических свойств. К тому же чисто кислотными свойствами обладают только данные оксиды и гидроксиды углерода, кремния и германия. Для всех остальных элементов группы (Sn, Pb) гидраты их высших оксидов и сами эти оксиды являются уже амфотерными соединениями.

В IVA-группе закономерно изменяются физические свойства и реакционная способность простых веществ, образованных ее элементами. Так, сверху вниз (см. табл. 5) увеличиваются их плотность, восстановительная способность и металлические свойства. Косвенным подтверждением тому служит уменьшение в этом же направлении температуры плавления простых веществ.

Углерод и кремний являются типичными неметаллами, их простые вещества имеют атомную кристаллическую решетку, образованную ковалентными неполярными связями, и, как следствие этого, высокую температуру плавления.

При переходе от германия к олову происходит резкое изменение природы атомных связей в кристаллах простых веществ от ковалентных с небольшой примесью металлических (германий) к чисто металлическим (олово, свинец). Металлическая связь в олове и свинце ввиду больших размеров атомов сравнительно слабая, поэтому значения температуры плавления их простых веществ небольшие.

Следует отметить, что металлические свойства простых веществ элементов IVA-группы выражены сильнее, чем у ранее изученных простых веществ галогенов, халькогенов и пниктогенов. По сравнению с ними простые вещества IVA-группы являются более слабыми окислителями, а гидраты их высших оксидов обладают более слабыми кислотными свойствами.

УГЛЕРОД

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Углерод — это неметалл. Он достаточно широко распространен в природе. Массовая доля его в земной коре составляет $\approx 0,1\%$ (13-е место среди всех элементов), а мольная доля — $\approx 0,14\%$ (11-е место среди всех элементов).

В природе углерод находится в виде двух стабильных нуклидов: ^{12}C (98,892 %) и ^{13}C (1,108 %). Под действием космических лучей в земной атмосфере образуется также некоторое количество радиоактивного нуклида ^{14}C (период полураспада $T_{1/2} = 5720$ лет): $^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} = ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$, который с кислородом образует $^{14}\text{CO}_2$.

Содержание в воздухе радиоактивного оксида углерода(IV) строго постоянно. Участвуя вместе с обычными молекулами $^{12}\text{CO}_2$ в биологическом круговороте, он ассимилируется растениями, вследствие чего они на протяжении своей жизни обладают определенной постоянной радиоактивностью. Если растение отмирает и выпадает из биологического цикла, то содержание ^{14}C в нем уже не поддерживается на постоянном уровне и постепенно уменьшается за счет радиоактивного распада. По снижению уровня радиоактивности нуклидов ^{14}C в растительных остатках судят об их возрасте, что широко используется в археологии.

На Земле элемент С встречается как в свободном, так и в связанном виде. Углерод способен образовывать несколько простых веществ, из них в природе встречаются главным образом алмаз и особенно широко *графит* (образует на суше обширные месторождения, в которых его содержание может составлять несколько миллионов тонн).

В связанном виде углерод входит в состав тканей живых организмов и растений образует каркас молекул многочисленных биоорганических соединений: белков, аминокислот, углеводов, липидов, нуклеиновых кислот.

Большие количества углерода содержатся в ископаемых останках животных и растений — угле, нефти, торфе, природном газе.

Природными неорганическими соединениями углерода являются соли угольной кислоты — *карбонаты*. Из них наиболее известным минералом является *кальцит* CaCO_3 , который может существовать в виде трех модификаций: *известняка*, *мрамора* и *мела*. Из кристалликов кальцита состоят кораллы, раковины моллюсков, драгоценный камень — *жемчуг*. Существует прозрачная разновидность кальцита — *исландский шпат*. Он способен к двулучепреломлению света и через его кристаллы любой предмет видится раздвоенным.

Среди других карбонатов наиболее известны минералы: доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Определенное количество углерода в виде углекислого газа CO_2 постоянно содержится в земной атмосфере (~0,03 % по объему).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА

Элемент углерод образует четыре аллотропные модификации: алмаз, графит, карбин и фуллерен. Все они являются твердыми веществами и отличаются друг от друга строением кристаллической решетки (рис. 10).

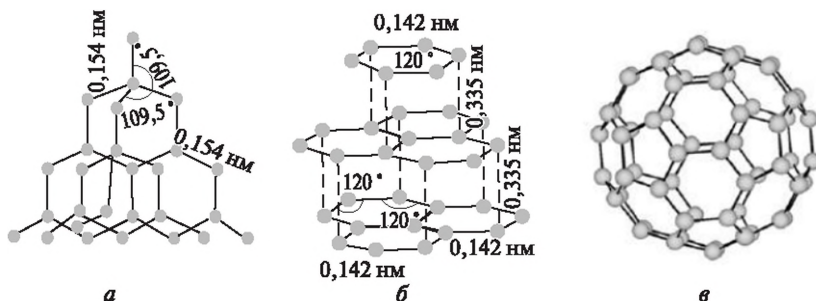


Рис. 10. Строение кристаллических решеток алмаза (а), графита (б) и молекулы фуллерена C_{60} (в)

Алмаз — бесцветное, прозрачное вещество с кристаллической решеткой атомного типа. Он характеризуется исключительной твердостью (способен резать стекло), хорошо преломляет свет. Искусственно ограненные алмазы — *бриллианты* отличаются

ся изумительной игрой света и входят в разряд наиболее дорогих драгоценных камней. В кристалле алмаза каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре ковалентные равноценные σ -связи с другими атомами. Величина валентного угла при этом равна примерно 109° , а длина C — C-связи — 0,154 нм (см. рис. 8). Подобно всем веществам с атомной кристаллической решеткой, алмаз тугоплавок и хрупок.

Графит — мягкое, легко расслаивающееся вещество серо-черного цвета с металлическим блеском, на ощупь кажется жирным, проводит электрический ток и теплоту. Атомы углерода в графите находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и расположены отдельными слоями, образованными соединенными между собой плоскими шестиугольными кольцами, которые напоминают бензольные ядра. За счет гибридных орбиталей каждый атом C в таком кольце образует три σ -связи с соседними атомами. Негибридные $2p$ -орбитали расположены перпендикулярно к этим кольцам (рис. 11) и в пределах каждого слоя перекрываются друг с другом боковым способом, образуя делокализованную по всему слою π -связь. Такая делокализация электронов обуславливает их высокую подвижность, вследствие чего графит в направлении слоя хорошо проводит электрический ток.

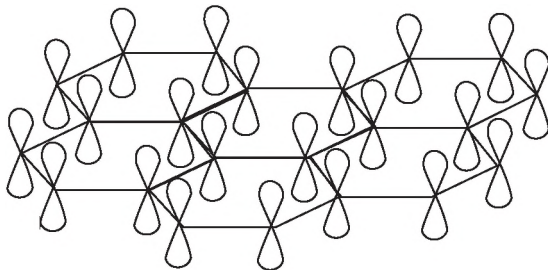


Рис. 11. Ориентация негибридных $2p$ -орбиталей атомов углерода в слоях графита

Отдельные углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку за счет межмолекулярных сил, которые значительно слабее ковалентных связей, поэтому графит довольно легко расслаивается. При нагревании под большим давлением графит может превращаться в алмаз.

Карбин представляет собой черный порошок ($\rho = 1,9\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$). Его кристаллическая решетка образована прямолинейными цепочками C_n , в которых каждый атом углерода находится в состоя-

нии sp -гибридизации и образует по 2σ - и 2π -связи. Строение таких углеродных макромолекул можно представить следующим образом: $-C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C -$. Известна и другая полимерная форма карбина — *поликумулен*: $=C=C=C=C=C=$.

Карбин вначале был синтезирован искусственно, а затем его обнаружили в природе. Он открыт сравнительно недавно, и его свойства изучаются.

При сильном нагревании карбин превращается в графит.

Фуллерен — четвертая аллотропная модификация углерода. Его молекулы содержат четное число атомов С и имеют состав C_{60} , C_{70} , C_{80} и т. д. Они представляют собой полые шары, поверхность которых состоит из пяти- и шестиугольников, образованных атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 10).

Фуллерен представляет собой кристаллическое вещество черного цвета с металлическим блеском. При давлении порядка $2 \cdot 10^7$ кПа и комнатной температуре он может превращаться в алмаз.

Существует еще аморфный углерод или уголь, образующийся при нагревании углеродсодержащих соединений без доступа воздуха. Исследования показали, что аморфный углерод состоит из беспорядочно расположенных частиц графита.

В зависимости от происхождения аморфный углерод называется по-разному: *сажа*, *кокс*, *древесный уголь*, *костяной уголь*.

Сажа образуется при термическом разложении летучих углеводородов на простые вещества.

Кокс получается при сухой перегонке каменного угля.

Древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Благодаря пористому строению древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью.

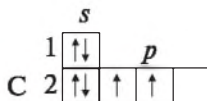
Костяной уголь образуется путем обугливания обезжиренных костей. По свойствам близок к древесному углю.

При записи уравнений химических реакций аллотропные модификации углерода для упрощения обозначаются буквой С.

Наибольшей реакционной способностью из них обладает графит. Свойства карбина и фуллерена в достаточной степени еще не изучены, что сопряжено со сложностью их получения.

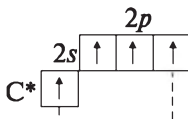
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА

В таблице Менделеева химический элемент С имеет порядковый номер 6 и расположен во втором периоде в IVA-группе. Заряд ядра +6, вокруг ядра вращается 6 электронов. Графическая электронная формула выглядит так:



В невозбужденном состоянии на внешнем слое расположено 2 неспаренных электрона. За их счет атом углерода может образовывать две ковалентные связи по обменному механизму. Однако валентность, равная 2, для углерода в соединениях нехарактерна.

В возбужденном состоянии число неспаренных электронов и возможное значение валентности увеличивается до 4.

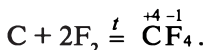


Углерод в соединениях может проявлять как положительную, так и отрицательную степень окисления.

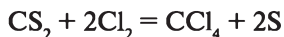
Положительную степень окисления атомы углерода проявляют при взаимодействии с более электроотрицательными атомами, чем сами (F, Cl, O, N, S). В этом случае они выступают в роли восстановителя и отдают другим атомам с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом может быть равна +2 (в невозбужденном состоянии) или +4 (в возбужденном состоянии). Степень окисления +2 для углерода мало характерна, поскольку такие его соединения (за исключением CO) малоустойчивы и легко превращаются уже в момент образования в соединения со степенью окисления углерода +4.

Отрицательную степень окисления атомы C проявляют при взаимодействии с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами (Si, P, H, Me). В этом случае они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов четыре недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона.

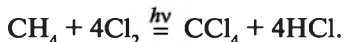
При нагревании C реагирует с F₂:



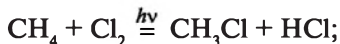
Однако аналогичная реакция с Cl₂ не идет и четыреххлористый углерод CCl₄ получают косвенным путем:



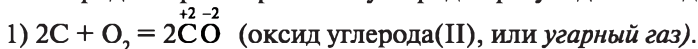
или



Эта реакция протекает по радикальному механизму в четыре этапа:



С кислородом при нагревании углерод образует два оксида:



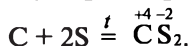
Данный газ ядовит, без цвета и запаха, образуется при недостатке O_2 .

Устойчивость этого соединения объясняется тем, что атомы С и О образуют в нем между собой три связи: две по обменному механизму, а одну — по донорно-акцепторному ($\text{C} \equiv \text{O}$), причем атом С предоставляет для образования связи свободную орбиталь (является акцептором), а О — электронную пару (выступает в роли донора):

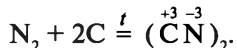


Это газ без цвета и запаха, не поддерживает дыхания, образуется в избытке O_2 .

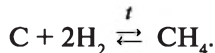
При нагревании с серой углерод образует сероуглерод CS_2 :



При высоких температурах ($t > 2000^\circ\text{C}$) углерод реагирует с азотом, образуя дициан:

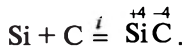


При нагревании в присутствии катализаторов углерод образует с H_2 метан:

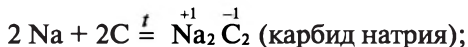


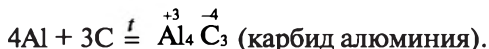
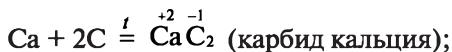
Реакция является обратимой, в зависимости от условий могут образоваться и другие углеводороды: C_2H_6 (этан) и т. д.

При высоких температурах углерод и кремний образуют карбид кремния, или *карборунд* (по прочности почти не уступает алмазу):

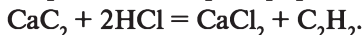
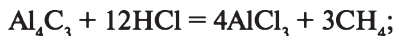
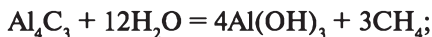


При нагревании с активными металлами (щелочными, щелочноземельными, Al) углерод образует карбиды, которые можно рассматривать как производные ацетилена (Na_2C_2 , CaC_2) или метана (Al_4C_3):

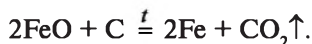




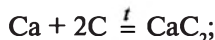
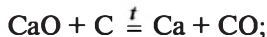
Карбиды металлов легко разлагаются водой и растворами кислот:



Углерод взаимодействует и со сложными веществами. Так, он восстанавливает многие металлы из их оксидов:

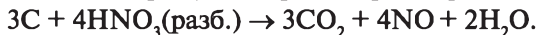


В случае оксидов активных металлов (щелочных, щелочноземельных, алюминия, магния) одновременно с самими металлами образуются и их карбиды:



поэтому для получения указанных металлов в чистом виде из их оксидов углерод не используется.

Углерод окисляется H_2SO_4 (конц.) и HNO_3 (конц. и разб.):



При прокаливании реагирует с H_2O :



ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДА

Алмаз широко применяют для бурения горных пород, резки стекла, шлифования твердых материалов. Образцы алмаза в чистом виде сильно преломляют лучи света. Из отшлифованных прозрачных алмазов – бриллиантов изготавливают ювелирные изделия.

Графит применяют для производства грифелей карандашей. Благодаря своей электропроводности его используют для изготовления электродов. Поскольку графит тугоплавок, из смеси графита и глины делают тигли для плавления металлов. Смесь графита с техническими маслами служит в качестве смазочного материала. Широкое применение графит находит в ядерной промышленности как замедлитель нейтронов.

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами.

Кокс используют в металлургии в качестве восстановителя.

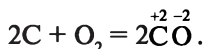
Сажа применяется при производстве резины, для изготовления черных красок (тушь, типографская краска), сапожной ваксы.

Древесный уголь находит применение в металлургии, кузнечном деле. Благодаря пористому строению, он обладает высокой адсорбционной способностью (т. е. поглощает и удерживает на своей поверхности пары, газы и растворенные вещества). Его применяют для очистки растительных масел, сахарного сиропа от примесей, в противогололедах — для поглощения отравляющих веществ. Таблетки из такого угля используются в медицине при расстройствах желудка или кишечника, для удаления из организма вредных веществ.

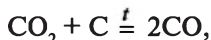
Фуллерен служит катализатором в химических синтезах, и входит в состав полупроводниковых и сверхпроводниковых материалов.

ОКСИДЫ УГЛЕРОДА

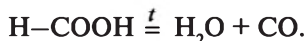
Углерод при взаимодействии с O_2 образует два оксида — CO и CO_2 . Оксид углерода(II), или *угарный газ*, образуется в реакции горения при недостатке O_2 :



Получают CO при взаимодействии CO_2 с раскаленным углеродом:



а также при термическом разложении муравьиной кислоты в присутствии водоотнимающих средств. Этот способ используется главным образом в лабораторной практике:

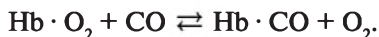


Это несолеобразующий оксид без цвета, вкуса и запаха. Атомы кислорода и углерода в нем проявляют валентность, равную 3, а степень окисления -2 и $+2$ соответственно.

(Строение молекулы CO мы уже рассматривали ранее в теме «Углерод»).

Оксид углерода(II) плохо растворим в воде ($\sim 2,3$ объема CO в 100 объемах H_2O при $20^\circ C$ или $\sim 0,0029$ г в 100 г H_2O) и при обычных условиях химически не взаимодействует с ней.

Оксид углерода(II) чрезвычайно ядовит. При вдыхании вместе с воздухом реагирует по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли донора электронной пары, с ионом железа, входящим в состав оксигемоглобина ($Hb \cdot O_2$) крови, вытесняя из него кислород, так как образует более прочную связь:



Образовавшийся *карбоксигемоглобин* ($Hb \cdot CO$) перестает участвовать в переносе кислорода. При высокой концентрации CO или при длительном его вдыхании наступает кислородное голодание,

что быстро сказывается на работе центральной нервной системы и приводит к поражению головного мозга. Возникает головная боль, может наступить потеря сознания. При сильном отравлении возможен смертельный исход.

Пострадавшего от угарного газа необходимо как можно быстрее вынести на свежий воздух. При его вдыхании карбоксигемоглобин постепенно разрушается и гемоглобин восстанавливает свою способность связывать и переносить кислород.

В быту угарный газ может образоваться, если для обогрева помещений используется печное отопление. Сгорание в печах толстых слоев угля или дров идет, по существу, в три стадии, как это схематически показано на рис. 12.

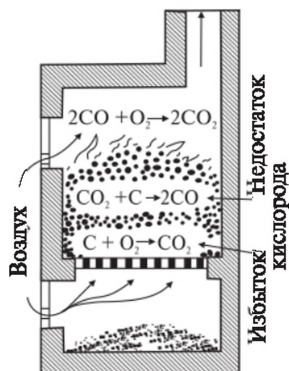
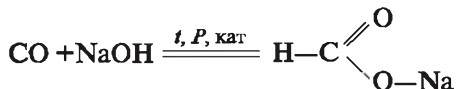


Рис. 12. Образование и сгорание СО в печи

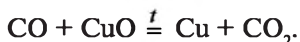
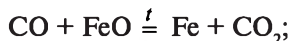
При преждевременно закрытой трубе в печи создается недостаток кислорода, что и вызовет распространение СО по отапливаемому помещению и отравление находящихся в нем людей.

Оксид углерода(II) содержится в табачном дыме и выхлопных газах автомобилей и значительно ухудшает экологическую ситуацию в крупных городах.

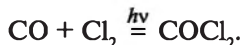
С кислотами и основаниями СО не взаимодействует. Только с NaOH при высокой температуре, давлении и в присутствии катализаторов может образовывать натриевую соль муравьиной кислоты:



Оксид углерода(II) обладает хорошо выраженными восстановительными свойствами и способен восстанавливать при нагревании многие металлы из их оксидов:

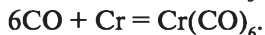
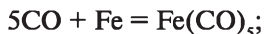


При облучении светом активность СО резко возрастает и он может вступать в реакции соединения:



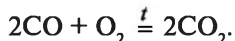
При этом образуется фосген – ядовитый газ, используемый как боевое отравляющее вещество и при органическом синтезе ряда веществ.

Со многими металлами СО образует летучие комплексные соединения – *карбонилы*:

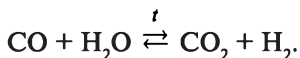


Химические связи в молекулах карбониллов металлов образованы по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар молекулы СО ($\text{C} \vdots \vdots \text{O} \vdots$) и свободных орбиталей атомов металлов. Исходя из этого металлы в данных соединениях имеют нулевую степень окисления.

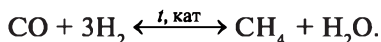
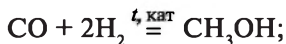
При взаимодействии с кислородом СО окисляется до CO_2 :



При нагревании оксид углерода(II) обратимо реагирует с парами воды, образует CO_2 и выступает при этом в качестве восстановителя:

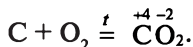


Атом С в молекуле СО находится в своей промежуточной степени окисления, поэтому оксид углерода(II) в окислительно-восстановительных реакциях может выступать и в роли окислителя (но это для него мало характерно):



В последнем случае могут образовываться и другие алканы. Благодаря этому свойству в промышленности смесь СО и H_2 используется для получения искусственного топлива (бензина).

Оксид углерода(IV), или *углекислый газ*, образуется при взаимодействии С с избытком O_2 :



Это кислотный оксид, без цвета и запаха, не поддерживает дыхания, в небольших дозах не ядовит. Благодаря этому в атмосфере CO_2 долго сохраняются различные продукты питания, так как он угнетает жизнедеятельность микроорганизмов.

Образуется в природе при горении или гниении органических веществ, а также выделяется при дыхании животных и растений, поэтому в небольших количествах постоянно содержится в воздухе (объемная доля 0,03 %). Содержание CO_2 в атмосфере поддерживается на определенном уровне за счет процесса фотосинтеза, протекающего в листьях растений.

Углекислый газ, содержащийся в воздухе, поглощает значительную часть теплоты, которую в виде инфракрасного излучения испускает земная поверхность. При этом теплота не может уйти в космическое пространство. Атмосфера нагревается. Данный процесс называют «парниковым эффектом». Увеличение содержания CO_2 в атмосфере за счет хозяйственной деятельности человека может пагубно сказаться на климате планеты, вызвав глобальное потепление.

Структурную формулу молекулы CO_2 можно изобразить так:

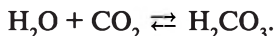


Она имеет линейную форму, так как атом С находится в состоянии *sp*-гибридизации. Связь углерода с кислородом полярная, однако благодаря симметричному расположению связей сама молекула CO_2 неполярна.

В связи с этим углекислый газ плохо растворим в воде (в одном объеме H_2O при 20 °С и нормальном давлении растворяется 0,88 объема CO_2). Небольшая часть растворенного CO_2 при этом обратимо реагирует с водой, образуя неустойчивую угольную кислоту.

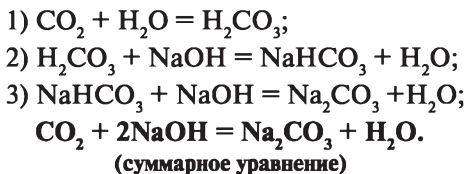
В результате охлаждения до –78 °С при атмосферном давлении CO_2 переходит в твердое состояние, минуя жидкое. При этом углекислый газ кристаллизуется в виде белой снегообразной массы. Твердый оксид углерода(IV) называется *сухим льдом*. При нагревании он переходит в газообразное состояние, минуя жидкое. (Это явление называется *возгонкой* или *сублимацией*.) В спрессованном виде сухой лед испаряется очень медленно, понижая температуру окружающей среды, что позволяет использовать его в качестве хладагента.

Оксид углерода(IV) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Так, при взаимодействии с H_2O он образует угольную кислоту:



Эта реакция обратимая, и ее равновесие сильно смещено в левую сторону, поэтому, чтобы повысить выход угольной кислоты, лучше растворять CO_2 под давлением.

Взаимодействие CO_2 с растворами щелочей, в отличие от взаимодействия с водой, является сложной необратимой реакцией, механизм которой можно представить следующим образом:



Качественной реакцией на углекислый газ является взаимодействие CO_2 с избытком известковой воды, в результате чего наблюдается помутнение раствора или образование белого осадка:

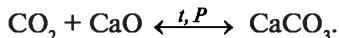
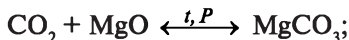


который затем растворяется при дальнейшем пропускании CO_2 :

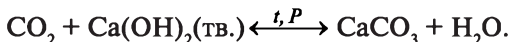
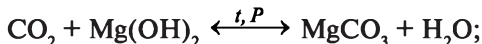


В качестве реагента вместо известковой воды можно использовать раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритовую воду).

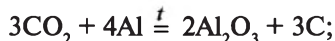
При нагревании CO_2 реагирует с основными оксидами, но так как образующиеся соли угольной кислоты в этих условиях могут разлагаться, то реакцию следует вести при повышенном давлении:

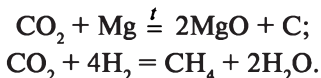


Как и все кислотные оксиды, CO_2 при нагревании может взаимодействовать с твердыми основаниями, образуя соли угольной кислоты:



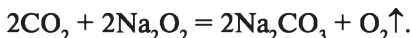
При высокой температуре CO_2 может проявлять и окислительные свойства. Например:





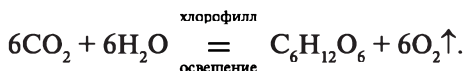
В природе последняя реакция протекает в бескислородной среде под воздействием специальных бактерий (например, на дне водоемов).

При взаимодействии CO_2 с пероксидами металлов выделяется кислород:



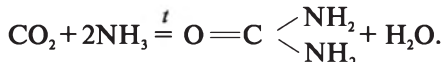
Эта реакция используется для регенерации воздуха в замкнутых помещениях (на подводных лодках, в космических кораблях, батискафах).

Важной в биологическом отношении является реакция фотосинтеза, протекающая на свету в листьях растений с участием фермента хлорофилла:

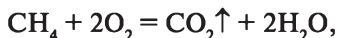


Благодаря ей на постоянном уровне поддерживается концентрация кислорода и углекислого газа в атмосфере.

При взаимодействии CO_2 с аммиаком получают ценное азотсодержащее удобрение — *карбамид*, или *мочевину*:



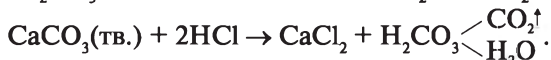
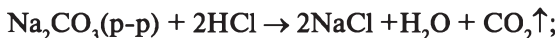
В промышленности для получения CO_2 , кроме реакции горения углерода, используют сжигание различных органических соединений, в первую очередь алканов:



а также разложение солей угольной кислоты (карбонатов):



В лаборатории углекислый газ чаще всего получают действием на твердые карбонаты или на их растворы сильными кислотами:

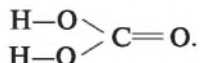


Поскольку CO_2 тяжелее воздуха, его собирают в пробирку, помещенную горлышком вверх.

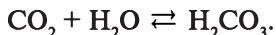
УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Угловая кислота (H_2CO_3) – это двухосновная, кислородсодержащая, слабая кислота. Структурная формула ее выглядит следующим образом:



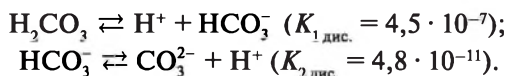
В чистом виде угловая кислота существовать не может. Она устойчива только в разбавленных водных растворах и образуется при растворении CO_2 в H_2O :



Эта реакция обратима, и равновесие ее в сильной мере смещено в левую сторону. Лишь небольшая часть (около 1 %) молекул CO из находящихся в растворе превращается в кислоту.

Таким образом, молярная концентрация угольной кислоты (с учетом растворимости CO_2) при 20 °С и атмосферном давлении не превышает $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

В водных растворах H_2CO_3 диссоциирует ступенчато:

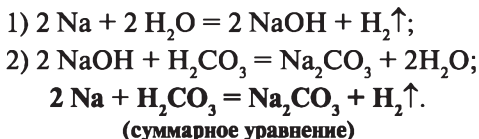


В молекулярных и ионных уравнениях реакций угольную кислоту как слабый электролит записывают в молекулярном виде или с учетом ее нестойкости, в виде продуктов распада: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Растворы угольной кислоты являются очень разбавленными, поэтому они не имеют кислого вкуса (из-за крайне малой концентрации ионов H^+), почти не изменяют окраски индикаторов, не разъедают текстильных тканей. При попадании на кожу не вызывают химических ожогов.

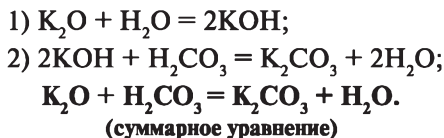
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Угольная кислота может реагировать с металлами, стоящими в ряду напряжений, до H_2 . Однако скорость протекания такой реакции крайне мала из-за незначительной концентрации ионов H^+ . Щелочные, а также щелочноземельные металлы с растворами H_2CO_3 взаимодействуют в две стадии:

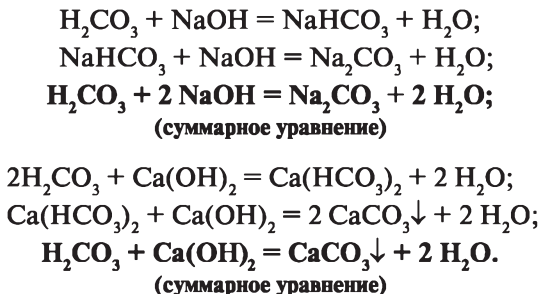


С оксидами металлов угольная кислота, как и с металлами, будет реагировать очень медленно и только на поверхности оксида, так как почти все образующиеся соли нерастворимы в H_2O .

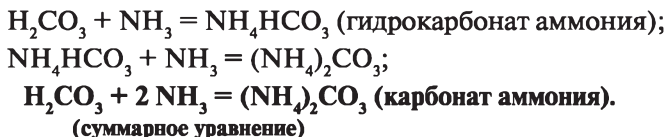
Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов с растворами кислоты взаимодействуют в две стадии:



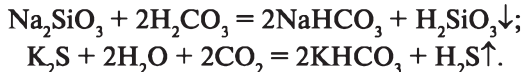
Нерастворимые основания угольная кислота не растворяет, а с растворами щелочей реакция идет ступенчато:



Аналогично угольная кислота будет взаимодействовать и с NH_3 :

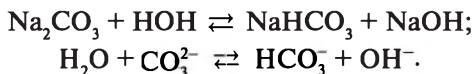


Угольная кислота вытесняет из водных растворов солей более слабые, чем сама, неорганические кислоты (H_2SiO_3 , H_2S):



СОЛИ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Угольная кислота может образовывать два вида солей — средние (*карбонаты*) и кислые (*гидрокарбонаты*). Почти все средние соли нерастворимы в H_2O (кроме карбонатов щелочных металлов и аммония). Растворимые средние соли в водных растворах сильно гидролизуются, вследствие чего они имеют щелочную среду:

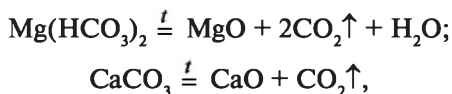


Кислые соли гидролизуются в значительно меньшей степени, чем средние.

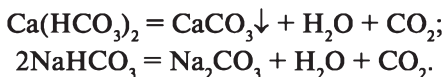
Многие кислые соли угольной кислоты растворяются лучше, чем средние. Например, CaCO_3 нерастворим, а $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ растворим. В связи с этим средние соли угольной кислоты могут растворяться в ее избытке:



При нагревании и карбонаты, и гидрокарбонаты разлагаются:



причем гидрокарбонаты при кипячении в водном растворе или при несильном нагревании в твердом виде вначале переходят в карбонаты:



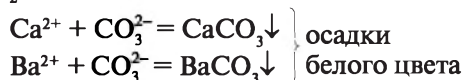
Затем образовавшиеся средние соли начинают разлагаться при более высокой температуре.

Карбонаты щелочных металлов сперва образуют расплавы и разлагаются только при дальнейшем нагревании. Карбонаты же других металлов разлагаются, не образуя расплавов.

Качественной реакцией на карбонаты и гидрокарбонаты является их взаимодействие с растворами более сильных, чем H_2CO_3 , кислот, при котором выделяется углекислый газ:



Наличие карбонатов в растворах определяют также с помощью растворимых солей кальция или бария либо их гидроксидов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$):



ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

CaCO_3 — встречается в природе в виде мела, мрамора, известняка, которые применяют в строительном деле. Из известняка получают известь и CO_2 .

K_2CO_3 — поташ, содержится в золе растений, применяют как удобрение, в производстве жидкого мыла, оптического тугоплавкого стекла.

Na_2CO_3 — сода, используется в производстве стекла, мыла, бумаги, в качестве моющего средства.

NaHCO_3 — питьевая сода, применяется в медицине при повышенной кислотности желудочного сока, в кондитерском деле и хлебопечении (как разрыхлитель); для снаряжения огнетушителей и производства искусственных минеральных вод.

КРЕМНИЙ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Кремний — это неметалл. Он занимает 2-е место по распространенности среди всех элементов на Земле, уступая только кислороду. Массовая доля атомов кремния в земной коре составляет ~27%.

В природе элемент кремний представлен тремя стабильными нуклидами: $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{29}_{14}\text{Si}$ и $^{30}_{14}\text{Si}$ (молярные доли которых равны 92,27; 4,68 и 3,05 % соответственно) — и встречается только в связанном виде.

Основными соединениями, в состав которых входят атомы кремния, являются SiO_2 (*кремнезем*) и соли поликремниевых кислот (*силикаты*). Эти вещества образуют большинство осадочных и горных пород, составляющих земную кору.

Кремнезем встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде.

Кристаллический SiO_2 находится в природе главным образом в виде минерала *кварца*. Встречаются большие прозрачные кристаллы кварца, называемые *горным хрусталем*. Горный хрусталь относится к драгоценным камням. Окрашенный примесями в лиловый цвет, он называется *аметистом*, а в буроватый — *дымчатым топазом*.

Чаще всего кварц залегает в виде сплошных полупрозрачных, бесцветных или окрашенных в разные цвета масс, которые называют *кремнем*. Кристаллики кварца входят в состав многих сложных горных пород, например гранита и гнейса.

Из мелких зерен кварца состоит обычный песок. Чистый песок бывает белого цвета, но в большинстве случаев окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

Аморфный оксид кремния(IV) встречается в природе гораздо реже, чем кристаллический. Так, на дне морей имеются отложения тонкого пористого аморфного кремнезема, называемого *трепелем*.

или *кизельгуром*. Эти отложения образовались из SiO_2 , входившего в состав водорослей и некоторых микроорганизмов.

К наиболее распространенным природным силикатам принадлежат *полевые шпаты, слюды, глины, асбест, тальк*. Состав природных силикатов из-за сложности их строения чаще всего отображают в виде формул оксидов, входящих в их состав элементов (с учетом количественного соотношения этих элементов в силикате).

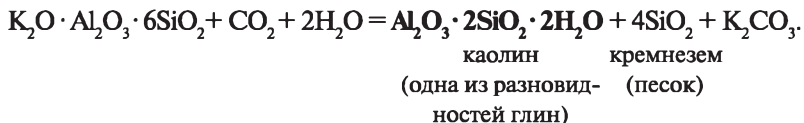
Силикаты, содержащие в своем составе алюминий, называются *алюмосиликаты*. Самыми важными из них являются *полевые шпаты, слюды, глины*.

Состав *обычного полевого шпата*, или *ортоклаза*, выражается формулой: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. В состав других полевых шпатов могут входить натрий и кальций. Полевые шпаты встречаются в природе как в виде сплошных залежей, так и в составе горных пород.

Слюды имеют более сложный состав и наряду с алюминием, кремнием содержат водород, калий или натрий. В состав некоторых слюд входят также кальций, магний или железо. Общим свойством всех слюд является их способность раскалываться на тонкие полупрозрачные пластинки. Состав *обычной белой слюды* можно выразить формулой $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Слюды, содержащие большое количество железа и магния, имеют черный цвет. Самостоятельные месторождения слюды образуют редко, но они входят в состав многих горных пород.

Глины образуются в природе при разрушении полевых шпатов под воздействием воды и воздуха. Этот процесс протекает медленно и называется выветриванием. Схематически в упрощенном виде его можно изобразить следующим образом:



Чистый каолин встречается сравнительно редко. Он имеет белый цвет и содержит лишь незначительную примесь кварцевого песка. Такой каолин используется для приготовления фарфора. Обычная глина представляет собой смесь каолина с другими веществами, окрашивающими ее в желтовато-бурый или синеватый цвет.

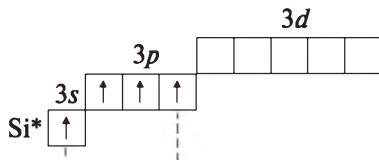
Примером силикатов, не содержащих алюминия, может служить асбест. Это вещество переменного состава, как правило, кроме кремния содержит в себе магний, железо и водород, имеет волокнистую структуру.

При высоких давлениях из расплава могут образовываться и существовать другие полиморфные модификации кремния, неустойчивые при обычных условиях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

[illegible]

Чаще всего он проявляет валентность, равную 4, за счет распаривания в возбужденном состоянии электронной пары на 3s-подуровне:



Кремний в соединениях может проявлять валентность и более 4. Дополнительные ковалентные связи при этом образуются

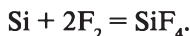
по донорно-акцепторному механизму, причем Si выступает в роли акцептора электронных пар, так как имеет на внешнем слое вакантные орбитали 3*d*-подуровня. Примером такого соединения может служить комплексная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, в которой валентность кремния равна 6.

Атомы кремния в соединениях могут иметь как положительную, так и отрицательную степень окисления.

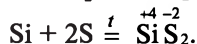
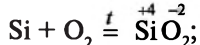
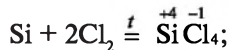
Положительную степень окисления они проявляют при образовании связей с более электроотрицательными атомами, чем сами (F, O, Cl, N, S, C, P), выступают в роли восстановителя и отдают с внешнего слоя свои неспаренные электроны. Величина степени окисления при этом равна +2 (в невозбужденном состоянии) или +4 (в возбужденном состоянии). Степень окисления +2 для Si мало характерна, так как такие его соединения неустойчивы и в момент образования легко превращаются в соединения, в которых степень окисления Si равна +4.

Отрицательную степень окисления атомы Si проявляют при образовании связей с атомами менее электроотрицательных элементов, чем сами. При этом они выступают в роли окислителя и забирают от других атомов 4 недостающих до завершения своего внешнего слоя электрона. Величина степени окисления в этом случае равна –4.

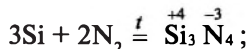
Кремний является сравнительно инертным веществом и вступает в реакции только при высоких температурах. Исключение составляет F_2 . С ним Si может реагировать уже при обычных условиях:

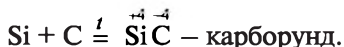


С хлором, кислородом и серой кремний реагирует при нагревании:



При этом могут образовываться и соединения кремния со степенью окисления +2 (SiCl_2 , SiO), но они неустойчивы и в момент образования легко превращаются в SiCl_4 или SiO_2 . При очень высоких температурах Si способен реагировать с N_2 и углеродом:





Это вещество имеет атомную кристаллическую решетку (рис. 13), в которой атомы С и Si проявляют валентность, равную 4. По твердости оно уступает только алмазу, широко используется в технике, где его обычно получают косвенным путем:

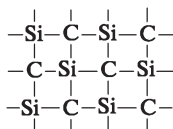
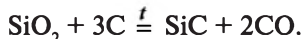
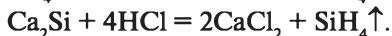
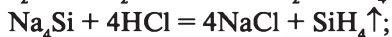
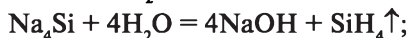
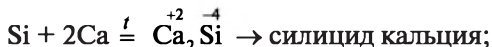
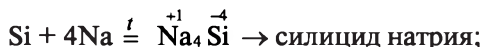
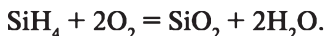


Рис. 13. Схема образования ковалентных связей в карборунде

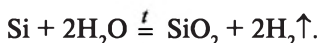
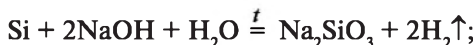
При нагревании Si может взаимодействовать только с наиболее активными металлами (щелочными, щелочноземельными). В результате образуются силициды, которые легко разлагаются H_2O и растворами кислот:



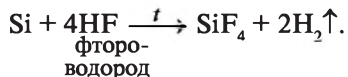
Соединение кремния с водородом SiH_4 (силан) неустойчиво, его получают косвенным путем из силицидов. Силан горюч и может самовоспламеняться уже на воздухе при обычных условиях:



Кремний (особенно мелкодисперсный) активно растворяется в щелочах и при сильном нагревании взаимодействует с H_2O :



Кислоты, в том числе и H_2SO_4 (конц.) и HNO_3 (конц.), на кремний не действуют. Он способен реагировать только с плавиковой кислотой или газообразным фтороводородом:

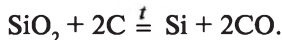
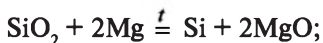


В концентрированной плавиковой кислоте может образоваться комплексное соединение:



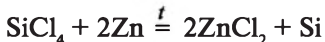
ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ

В промышленности кремний получают путем восстановления SiO_2 магнием или углем:

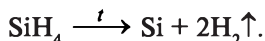


Этими способами получают кремний, загрязненный карбидами (Mg_2Si , SiC).

Особо чистый кремний образуется при восстановлении газообразного SiCl_4 цинком:



или при термическом разложении силана:



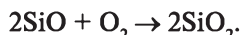
ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНИЯ

Кремний используют в качестве полупроводника, для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, в радиоэлектронной промышленности; в металлургии для получения кремнистых сталей (жаростойких и кислотоупорных). Он служит составной частью многих сплавов.

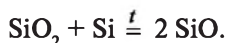
ОКСИД КРЕМНИЯ

Кремний способен образовывать два вида оксидов, состав которых отображается следующими формулами: $\overset{+2}{\text{Si}}\overset{-2}{\text{O}}$ и $\overset{+4}{\text{Si}}\overset{-2}{\text{O}_2}$.

Оксид кремния(II) является несолеобразующим, устойчив в газообразном состоянии при температуре выше 1000 °С (в инертной атмосфере). При быстром охлаждении конденсируется в аморфный порошок светло-коричневого цвета. Легко окисляется кислородом воздуха с образованием более устойчивого оксида:



Оксид кремния(II) образуется при восстановлении SiO_2 кремнием, углеродом, окислении Si при недостатке O_2 :



Оксид кремния(IV) — это твердое тугоплавкое вещество полимерного строения $(\text{SiO}_2)_n$ с атомной кристаллической решеткой. Молекул SiO_2 при обычных условиях, подобно молекулам CO_2 , не существует, SiO_2 — формульная единица (или эмпирическая формула) оксида.

Строение кристаллической решетки SiO_2 в плоскостном изображении представлено на рис. 14.

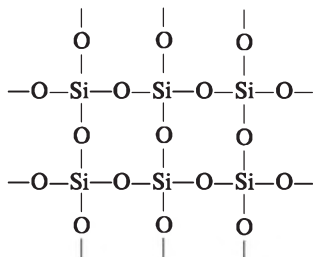
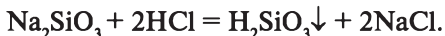


Рис. 14. Схема образования связей в оксиде кремния(IV)

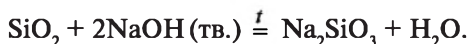
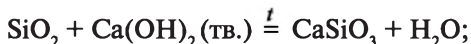
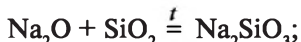
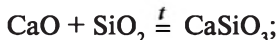
Несходство строения SiO_2 с родственным ему углекислым газом CO_2 (который имеет молекулярную структуру: $\text{O}=\text{C}=\text{O}$) вызвано тем, что атомы Si, в отличие от атомов углерода, не могут образовывать устойчивых π -связей как между собой, так и с другими атомами. По этой причине все связи атомов кремния в соединениях одинарные (σ -связи).

Такое строение оксида кремния накладывает отпечаток и на его свойства, придавая ему химическую инертность, особенно при обычных условиях.

Оксид кремния — кислотный оксид, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_3 . Однако с H_2O оксид кремния не взаимодействует ни при обычных условиях, ни при нагревании. Это объясняется высокой прочностью связей в кристаллической решетке SiO_2 , поэтому получают кремниевую кислоту косвенным путем, действуя сильными кислотами на растворы ее солей:

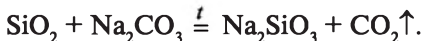


В остальном SiO_2 обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Так, при нагревании он взаимодействует с основными оксидами, гидроксидами металлов, образуя соли кремниевой кислоты — силикаты:

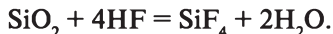


Они являются полимерными соединениями, и более правильно их состав следует отображать как твердые сплавы: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

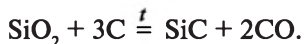
Аналогично протекает реакция и с солями кислот, которые при нагревании легко разлагаются на летучие кислотные оксиды:



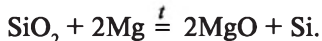
Оксид кремния обладает также некоторыми специфическими свойствами. Так, он взаимодействует с плавиковой (фтороводородной) кислотой:



При нагревании SiO_2 с углеродом образуется *карборунд* (SiC), вещество, по твердости не уступающее алмазу:



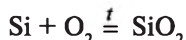
Кремний в оксиде находится в своей высшей степени окисления +4, поэтому SiO_2 в окислительно-восстановительных реакциях может выступать только в роли окислителя:



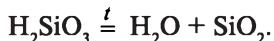
(Эта реакция используется для получения кремния.)

В промышленности оксид кремния получают из песка или кварца.

В лаборатории его можно получить при сжигании Si:

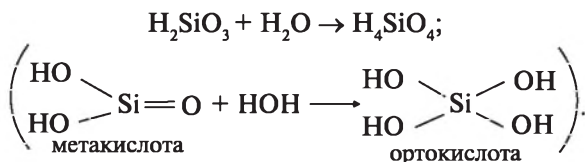
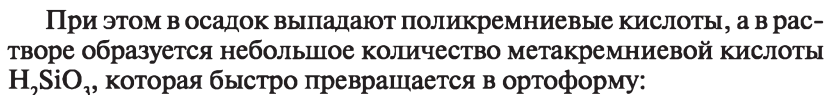


или при разложении свежееосажденной кремниевой кислоты:

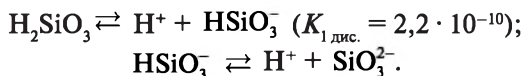


В этом случае образуется не кристаллический, а аморфный SiO_2 , который называется *силикагелем*.

Кремниевая кислота (H_2SiO_3) — это двухосновная кислородсодержащая слабая кислота, одна из самых слабых минеральных кислот. В чистом виде кремниевая кислота является твердым веществом. В H_2O растворяется плохо, поэтому может находиться только в разбавленных растворах, которые получают действием сильных кислот на растворы солей кремниевой кислоты:



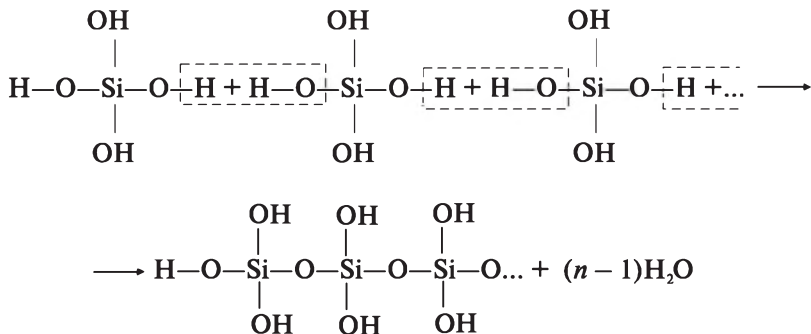
В водных растворах кремниевая кислота диссоциирует крайне незначительно уже по первой стадии. Диссоциация по второй стадии протекает еще хуже:



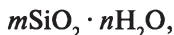
Кремниевая кислота неустойчива и самопроизвольно может разрушаться уже при обычных условиях (необратимо):



При слабом нагревании этот процесс значительно ускоряется. В водных растворах кремниевая кислота со временем полимеризуется:



Состав полимерных кремниевых кислот в общем виде можно выразить следующей формулой:



где m и n — целые числа.

Эти кислоты (а также и их соли) могут иметь как линейное, так и разветвленное строение.

Растворы кремниевой кислоты не имеют кислого вкуса, не окрашивают индикатор лакмус, так как концентрация ионов H^+ в них ничтожно мала. Они не разъедают текстильных тканей, при попадании на кожу не вызывают ожогов.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

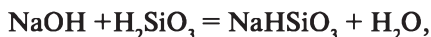
Переход кремниевой кислоты в полимерную формулу сопровождается превращением истинного раствора в коллоидный раствор — золь, который в свою очередь либо застудневает, т. е. превращается в гель, либо выпадает в виде объемистого осадка, включающего большое количество воды. Нагревая осадки поликремниевых кислот, можно, постепенно их обезвоживая, получить тонкодисперсный SiO_2 — *силикагель*, который применяется в качестве адсорбента.

Растворы кремниевой кислоты могут реагировать только с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. Однако такая реакция протекает с очень малой скоростью (так как H_2SiO_3 — слабая кислота) и только на поверхности металлов (так как соли кремниевой кислоты нерастворимы в H_2O), поэтому ее можно не принимать во внимание. Ускорить реакцию за счет повышения температуры нельзя, поскольку кислота разрушится.

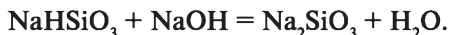
Реакции кремниевой кислоты с оксидами металлов протекают также очень медленно и только на поверхности оксидов, поэтому практического значения не имеют.

С нерастворимыми основаниями кремниевая кислота не реагирует, а с растворами щелочей реакция идет в две стадии.

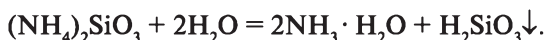
Вначале образуется кислая соль:



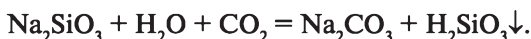
а затем, если щелочь взята в избытке, образуется средняя соль:



С NH_3 кремниевая кислота может образовывать две соли — NH_4HSiO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$. Поскольку эти соли образованы одновременно и слабой кислотой, и слабым основанием, в водном растворе уже в момент образования они тут же подвергаются полному гидролизу, поэтому выделить их не удастся:



Так как кремниевая кислота является одной из самых слабых минеральных кислот, то она не может вытеснить другие кислоты из растворов их солей, а сама вытесняется не только сильными кислотами, но и слабыми, например угольной:



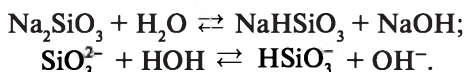
Соли кремниевой кислоты называются *силикатами*. Все они, кроме солей, образованных щелочными металлами, нерастворимы в H_2O .

Получают их сплавлением SiO_2 с оксидами металлов или со щелочами. Полимерные силикаты натрия и калия называют *растворимым стеклом*, а их водные растворы — *жидким стеклом*. Жидкое стекло используется для укрепления грунтов при строительных работах и в ряде отраслей промышленности, поэтому его производство достигает нескольких сотен тысяч тонн ежегодно.

На практике растворимые стекла обычно получают путем сплавления SiO_2 с соответствующими карбонатами:



Растворимые силикаты подвергаются гидролизу, и их водные растворы имеют щелочную среду:



ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Жидкое стекло используют как огнеупорное средство для пропитки древесины и тканей.

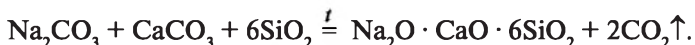
Природный силикат асбест применяют для изготовления негорючих и электроизоляционных текстильных изделий.

Другие природные силикаты используются для получения стекла, цемента, керамики.

Стекло представляет собой аморфный прозрачный сплав оксида кремния(IV) с оксидами некоторых металлов. По структуре стекло представляет собой переохлажденную жидкость, в которой ее структурные единицы (катионы и анионы) соблюдают лишь ближний порядок, но участвуют только в колебательном движении, как и в твердом веществе.

В связи с этим стекло не имеет четких температур плавления и затвердевания. При нагревании оно размягчается, постепенно переходя в жидкое состояние.

Обычное *оконное стекло*, а также стекло, из которого изготавливается большая часть стеклянной посуды (бутылки, стаканы, банки и т. п.), получают сплавлением соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и кварцевого песка SiO_2 (часто вместо соды используют сульфат натрия и уголь):



Заменяя соду поташом K_2CO_3 , получают *тугоплавкое стекло*; при одновременной замене Na_2CO_3 поташом, а CaCO_3 — оксидом свинца получают *хрустальное стекло*. При введении в исходную смесь добавок оксидов других металлов можно придать стеклу другие свойства, например различную окраску (добавление Cr_2O_3 окрашивает стекло в зеленый цвет, CoO — в синий).

Стекло, полученное непосредственно из расплавленного кварца, называют *кварцевым*. Оно, в отличие от оконного, пропускает ультрафиолетовые лучи, имеет низкий коэффициент расширения, поэтому не лопается при резких перепадах температур.

Вытягиванием расплавленного стекла через мелкие отверстия (фильеры) можно получать так называемое *стеклянное волокно*. Оно хрупкое и имеет очень большую прочность на разрыв. Ткани из этого волокна негорючи, обладают тепло-, электро- и звукоизоляционными свойствами и являются химически стойкими.

Путем сочетания стеклянного волокна с различными синтетическими смолами получают *стеклопластики*. Они в 3—4 раза легче

стали, но не уступают ей по прочности, что позволяет с успехом заменять ими как металл, так и дерево. Стеклопластики находят все большее применение в автомобильной, авиационной, судостроительной промышленности, при производстве труб.

Важнейшим материалом, изготавливаемым силикатной промышленностью, является *цемент*, который расходуется в огромных количествах при строительных работах.

Обычный цемент (силикатцемент) получают путем обжига смеси глины с известняком. При обжиге цементной смеси карбонат кальция разлагается на CO_2 и CaO , последний вступает во взаимодействие с глиной, причем получаются силикаты и алюминаты кальция.

Химический состав цемента выражают обычно в процентах содержащихся в нем оксидов, главными из которых являются CaO , Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 .

При замешивании цемента с водой получается тестообразная масса, которая через некоторое время затвердевает. Этот процесс называется «схватыванием» цемента.

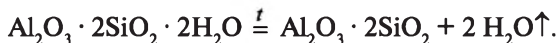
При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его обычно смешивают с песком и водой. Эта смесь называется *цементным раствором*.

Смешивая цементный раствор с гравием или щебнем, получают *бетон* — важнейший строительный материал. Смесь бетона с основой из железных балок или стержней называется *железобетоном*.

В промышленности выпускают много видов цемента, которые отличаются друг от друга содержанием основных компонентов: SiO_2 , оксидов металлов.

Керамикой называются материалы и изделия, выполненные из глины. Процесс изготовления керамических изделий состоит из получения керамической массы, формования, сушки и обжига.

При получении керамической массы глина с добавками других минералов измельчается, перемешивается и увлажняется. Получившейся пластичной массе придают необходимую форму, затем ее подвергают обжигу (обычно при 900°C). При обжиге происходит спекание, обусловленное химическими реакциями, протекающими в твердой фазе. Основную реакцию, идущую при обжиге глины, можно схематически представить уравнением:



В зависимости от применения различают строительную, огнеупорную, бытовую, техническую керамику. К строительной керамике относятся кирпич, черепица, трубы, облицовочные плитки.

К бытовой керамике относятся фаянсовые и фарфоровые изделия, глиняная посуда.

Некоторые керамические изделия покрывают *глазурью* — тонким слоем стекловидного материала. Для этого изделие с нанесенным на него слоем порошка, состоящего из кварца, полевого шпата и некоторых добавок, подвергают повторному обжигу.

Глазурь делает керамику водонепроницаемой, предохраняет ее от загрязнений, защищает от действия кислот и щелочей, придает ей блеск.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Металлы составляют самую обширную группу химических элементов. В периодической системе (полудлинный вариант) они расположены левее и ниже диагонали, проведенной от бора к астату.

Элементы, расположенные на данной диагонали: В, Si, As, Te, At, — относятся к неметаллам, но могут проявлять и некоторые характерные металлические свойства, т. е. в своем поведении они проявляют некоторую двойственность.

Определенными свойствами неметаллов могут обладать и металлы, расположенные в непосредственной близости от диагонали: Be, Ge, Sb, Po. Эти элементы часто называют полуметаллами. Их наличие подчеркивает тот факт, что резкой грани между металлами и неметаллами не существует.

К металлам относятся почти все *s*-элементы (за исключением H и He), около трети *p*-элементов и все *d*- и *f*-элементы.

Металлы имеют определенное сходство в строении внешнего электронного слоя своих атомов. Как правило, на нем находятся от 1 до 3 электронов и много свободных орбиталей. Исключение составляют Sn и Pb (4 электрона); Sb и Bi (5 электронов); Po (6 электронов). Эти электроны слабо связаны с ядром, поэтому атомы металлов имеют меньшие значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону, чем атомы неметаллов.

В связи с этим в химических реакциях с неметаллами металлы всегда выступают в роли восстановителя, отдают с внешнего слоя свои электроны и проявляют положительную степень окисления.



Чем легче атом металла отдает свои валентные электроны, тем более сильным восстановителем он является. Если расположить в ряд металлы в порядке уменьшения их восстановительной способности в водных растворах, то мы получим

так называемый ряд металлов или электрохимический ряд напряжений металлов.

Среди металлов часто выделяют определенные группы элементов, объединенные одним или несколькими общими свойствами. Так, например, различают *щелочные* (металлы IА-группы) и *щелочноземельные* (некоторые металлы IIА-группы: Ca, Ba, Sr, Ra) металлы, гидроксиды которых растворимы в H_2O .

Существует достаточно большая группа *переходных металлов*. К ним относятся все *d*- и *f*-элементы. Общим свойством для всех этих металлов является то, что у них достраивается электронами не внешний слой, а предвнешний (у *d*-элементов) или третий снаружи (у *f*-элементов). Переходные металлы занимают промежуточное положение между *s*- и *p*-элементами, обладая в той или иной мере свойствами и одних и других.

В технике распространено деление металлов на черные и цветные. К черным относят железо и сплавы на его основе: чугун, различные сорта стали и др. К цветным относят все остальные металлы и сплавы.

Среди цветных металлов выделяют группу *благородных металлов*: Au, Pt, Ag, Ru, Pd, Os, Ir — подчеркивая этим их химическую инертность, устойчивость к действию кислорода воздуха, кислот и щелочей.

В земной коре металлы содержатся в разных количествах. Наиболее распространенными среди металлов являются *алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний*. Их массовые доли равны 8,8; 4,65; 3,38; 2,64; 2,41 и 2,35 % соответственно.

Металлы, массовая доля которых в земной коре составляет менее 0,01 %, называют редкими. К числу редких металлов относятся, например, *лантаниды*.

Если металл не образует в земной коре месторождений собственных руд, а его минералы встречаются в качестве примеси в рудах других элементов, то его относят к *рассеянному элементу*. Такими являются следующие металлы: Sc, Ga, In, Tl, Hf.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Простые вещества, которые образуют элементы — металлы, при обычных условиях находятся в твердом агрегатном состоянии (кроме ртути) и имеют кристаллическое строение. В узлах кристаллической решетки металлов находятся нейтральные атомы и положительно заряженные ионы (обратимо превращающиеся

друг в друга за счет протекания реакции $Me \overset{-ne^-}{\leftrightarrow} Me^{n+}$, а в междоузлии расположены валентные электроны, способные легко перемещаться по всему объему кристалла (рис. 15). Связь в такой решетке образуется за счет одновременного взаимодействия всех положительно заряженных катионов и свободно перемещающихся электронов. Она называется металлической связью и обуславливает все характерные физические свойства металлов.

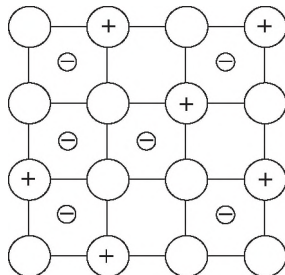


Рис. 15. Схема строения кристаллической решетки металла

Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, так как и в ее основе лежит обобществление электронов. Однако электроны, осуществляющие ковалентную связь, находятся вблизи соединенных атомов и принадлежат только им двоим. Электроны же, осуществляющие металлическую связь, свободно перемещаются по всему объему кристалла и принадлежат всем его атомам. В связи с этим металлическая связь не имеет направленности в пространстве и ненасыщаема, поэтому металлы, как и соединения с ионной связью, не имеют молекулярного строения и их состав отображается с помощью формульных единиц.

Металлическая связь обуславливает высокую тепло- и электропроводность металлов благодаря большой подвижности валентных электронов, их непрозрачность и характерный металлический блеск, пластичность и ковкость из-за отсутствия локализованных химических связей.

Хаотически движущиеся электроны в металле под воздействием внешнего электрического поля легко приобретают направленное движение и могут проводить электрический ток.

При нагревании возрастает амплитуда колебательного движения находящихся в узлах кристаллической решетки ионов или атомов металла. Это затрудняет перемещение электронов, и электрическая проводимость металла падает. При низких тем-

пературах колебательное движение частиц, наоборот, значительно уменьшается и электрическая проводимость металлов резко увеличивается. Вблизи абсолютного нуля у большинства металлов появляется сверхпроводимость, а их электрическое сопротивление исчезает.

Наибольшую электрическую проводимость имеют серебро (стоит на первом месте среди всех металлов), медь, а также золото, алюминий. Именно из этих металлов изготавливают проводники электричества, используемые в технике, бытовых приборах.

Наиболее низкая электропроводность у марганца, свинца, ртути и висмута.

Теплопроводность металлов также обеспечивается большой подвижностью валентных электронов, которые, сталкиваясь с ионами или атомами, обмениваются с ними энергией. Это приводит к быстрому выравниванию температуры по всему объему кристалла.

Большинство металлов имеют серебристо-белый или серый цвет, так как электроны, заполняющие межатомное пространство, примерно в равной мере отражают или поглощают все световые лучи видимой части спектра. Однако некоторые из них: стронций, золото, медь — имеют светло-желтый, желтый и «медный» цвет соответственно. Это объясняется тем, что данные металлы, в отличие от всех остальных, в большей степени поглощают короткие волны (близкие к ультрафиолетовой части спектра), а отражают длинные волны.

Как видно из рис. 16, механическое воздействие на твердое вещество с атомной решеткой приводит к разрыву ковалентных связей и разрушению кристалла. Аналогично и смещение ионных слоев в веществах с ионной кристаллической решеткой приводит к взаимному отталкиванию одноименно заряженных ионов и разрушению самого образца.

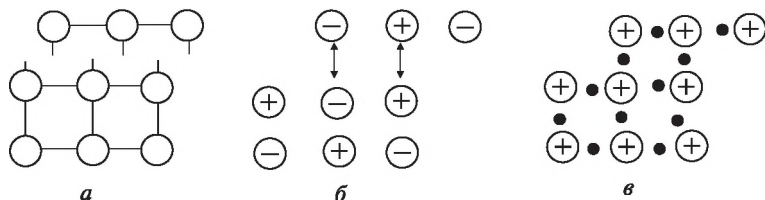


Рис. 16. Смещение слоев в атомной (а), ионной (б) и металлической (в) кристаллических решетках при механическом воздействии на твердые тела

При механическом воздействии на металлы отдельные слои атомов тоже могут смещаться друг относительно друга, однако связь между ними все время сохраняется благодаря свободному

перемещению электронов, поэтому разрушения кристаллической решетки не происходит.

Несмотря на то что у металлов есть много общего, физические свойства конкретных металлов могут различаться в широком диапазоне значений (табл. 6).

Таблица 6

Физические свойства некоторых металлов

Название металла и его химический знак	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³	Относительная электропроводность (для Hg = 1)
Ртуть (Hg)	–39	13,6	1
Литий (Li)	180	0,53	11
Натрий (Na)	98	0,97	21
Калий (K)	63	0,86	14
Магний (Mg)	650	1,74	22
Кальций (Ca)	850	1,5	22
Барий (Ba)	710	3,5	2
Алюминий (Al)	660	2,7	34
Галлий (Ga)	30	5,9	2
Медь (Cu)	1084	8,96	57
Серебро (Ag)	962	10,5	59
Золото (Au)	1064	19,3	40
Железо (Fe)	1535	7,87	10
Вольфрам (W)	3407	19,3	18
Осмий (Os)	3054	22,6	10
Хром (Cr)	1857	7,19	5
Цинк (Zn)	419	7,1	16
Свинец (Pb)	327	11,3	5

Это объясняется многими факторами, и в первую очередь различной прочностью самой металлической связи, которая зависит от радиуса и величины заряда положительного иона металла, величины заряда ядра его атома. Определенный вклад вносят также и вид самой кристаллической решетки, величина межатомного расстояния в ней, число валентных электронов в атоме металла.

Если температура плавления металла ниже 1000 °C, то его принято называть *легкоплавким*, а если выше – *тугоплавким*. Самым легкоплавким металлом является ртуть ($t_{\text{пл.}} \approx -39$ °C), а одним из самых тугоплавких – вольфрам ($t_{\text{пл.}} > 3400$ °C). Из-за тугоплав-

кости вольфрама он применяется для изготовления нитей накаливания электроламп.

Металлы, плотность которых ниже 5 г/см^3 , называются *легкими*, а металлы, у которых $\rho > 5 \text{ г/см}^3$, — *тяжелыми*. Как следует из табл. 6, самым легким металлом является литий ($\rho = 0,5 \text{ г/см}^3$), а самым тяжелым — осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$).

Различаются металлы и по твердости. Самыми твердыми из них являются молибден, хром. Они могут даже царапать стекло и поэтому входят в состав сплавов, из которых изготавливают металлорежущий инструмент.

Твердость щелочных металлов, наоборот, крайне низка (не превышает твердости пластилина), и их можно резать тупым столовым ножом.

Металлы по-разному взаимодействуют с магнитным полем. Так, *железо, кобальт, никель* способны намагничиваться в нем и длительно сохранять состояние намагниченности в отсутствие магнитного поля. Такие металлы называют *ферромагнетиками*. Щелочные, щелочноземельные и значительная часть переходных металлов слабо намагничиваются и не сохраняют это состояние вне магнитного поля. Они называются *парамагнетиками*. Некоторые металлы: *медь, серебро, золото, висмут* — выталкиваются магнитным полем и называются *диамагнетиками*.

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ

Важным свойством металлов является их способность к образованию сплавов. *Сплавы* — это твердые системы, состоящие из двух и более металлов, а также металлов и неметаллов.

Важнейшим признаком образования сплава является сохранение в нем металлических свойств: блеска, тепло- и электропроводности, пластичности, металлической связи. Если в результате сплавления образуются ковалентные и ионные связи и полностью отсутствуют свободные электроны, то такая система называется неорганическим соединением.

По своим свойствам сплавы существенно отличаются от исходных компонентов. Варьируя их состав и содержание, можно получить сплавы с определенными свойствами: легкоплавкие, жаро- и кислотостойкие, коррозионноустойчивые, твердые и т. д. Состав и свойства некоторых важнейших сплавов представлены в табл. 7.

Таблица 7

Состав и свойства некоторых известных сплавов металлов

Название	Состав, %	Свойства
1. Алюмень	Ni – 92–95 Al – 1,8–2,5 Mn – 1,8–2,2 Si – 1,5–3 и др.	Высокая электростойкость, коррозионная устойчивость
2. Дуралюмин	Al – 80–90 Cu – 1,3–15 Mg – 0,5–3 и др.	Высокая прочность, легкость
3. Бронза	Cu – 80 Sn – 15 Zn – 5	Твердость, коррозионная стойкость, высокая износостойкость
4. Латунь	Cu – 60–50 Zn – 40–50	Коррозионная устойчивость, высокая пластичность, прочность
5. Мельхиор	Ni – 70–80 Cu – 18–30 Добавки Fe и Mn	Коррозионная устойчивость, красивый внешний вид, высокая пластичность
6. Баббит	Sn – до 80 Sb – до 12 Cu – до 6,5 Pb – до 1,5	Малый коэффициент трения относительно стали, высокая пластичность, износостойкость
7. Монель-металл	Ni – 73–77 Cu – 23–27 Иногда содержит Fe – 2–3 Mn – 1–2	Устойчивость к растворам кислот и щелочей, механическая прочность, пластичность, коррозионная устойчивость
8. Нихром	Ni – 75–80 Cr – 15–20 Al – до 3,5 и Si – до 1,5	Высокая жаростойкость, большое электрическое сопротивление

Образование сплавов основано на способности металлов в расплавленном состоянии взаимно растворяться и смешиваться друг с другом, образуя жидкие растворы, которые при охлаждении затвердевают. При этом наблюдаются три вида сплавов.

1. В твердом состоянии сплавленные металлы не растворяются и химически не взаимодействуют друг с другом. Образующийся сплав представляет собой твердую механическую смесь, состоящую из мельчайших кристалликов исходных компонентов, которые легко различаются на микрошлифе с помощью микроскопа (рис. 17). Примерами таких сплавов являются сплавы олова и свинца, серебра и свинца.

2. При кристаллизации из расплава растворимость металлов друг в друге сохраняется. В результате образуются твердые однородные растворы, состоящие из одного вида кристаллов.

Различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения (рис. 18).

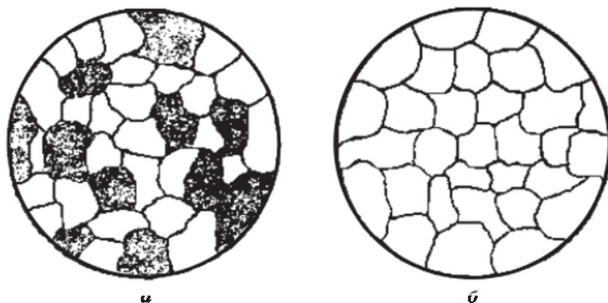


Рис. 17. Микроструктура сплава двух металлов, образующих механическую смесь (а) и твердый раствор (б)

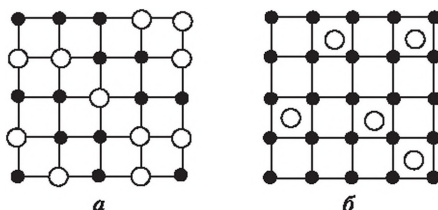


Рис. 18. Строение кристаллической решетки сплава, состоящего из двух компонентов:

а — твердого раствора замещения; б — твердого раствора внедрения

В *твердых растворах замещения* атомы исходных компонентов способны замещать друг друга в кристаллической решетке. Вся твердая фаза при этом представляет собой гомогенную систему. Замещение атомов одного компонента атомами другого идет беспорядочным способом (статистически).

Для одних металлов их взаимная растворимость в твердом состоянии неограниченна, другие же растворимы друг в друге только до определенных концентраций.

Твердые растворы замещения способны образовывать металлы, образующие однотипные кристаллические решетки и имеющие близкие по размерам атомы. Примерами таких сплавов являются сплавы серебра и меди, серебра и золота, меди и никеля, железа и марганца, золота и платины.

В *твердых растворах внедрения* часть междоузельных пустот в кристаллической решетке основного металла занята атомами другого элемента. Размер внедряемого атома должен быть небольшим и оптимально соответствовать размерам пустот. Такого рода твердые растворы обычно образуются при растворении в металлах неметаллов: водорода, азота, углерода, бора. Встраивание в пустоты кристаллической решетки металла атомов неметаллов со сравнительно небольшими размерами не нарушает типа кристаллической решетки исходных металлов и характера связи в ней, а электроны внедряемых атомов обобществляются с электронами металла.

Образование твердых растворов внедрения с неметаллами характерно для железа, титана, циркония и многих других переходных металлов.

3. Расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг с другом, образуя химические соединения, называемые *интерметаллическими* или *интерметаллидами*. Состав таких соединений весьма разнообразен, они не подчиняются закону постоянства состава; металлы в интерметаллидах не проявляют валентности, характерной для них в соединениях с неметаллами.

Интерметаллические соединения образуют, например, металлы медь и цинк, цинк и ртуть, серебро и цинк, натрий и свинец.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В природе химические элементы металлы могут находиться как в свободном виде (в виде простого вещества), так и в связанном (входить в состав сложных веществ).

Химически малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (например, медь, ртуть, золото, серебро, платина) встречаются на Земле и в свободном, и в связанном виде. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода в природных условиях, как правило, содержатся в связанном виде. Содержащиеся в природе соединения металлов называются *минералами*. Состав и название некоторых из них представлены в табл. 8.

Скопления металлосодержащих минералов, входящих в состав горных и осадочных пород, пригодные для промышленной переработки, называются *рудами*.

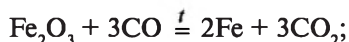
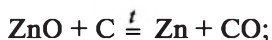
Если металл в природных условиях находится в свободном виде, то его получение сводится лишь к разделению его с пустой породой. При этом используются известные физические методы разделения смесей.

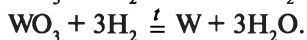
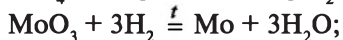
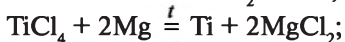
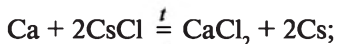
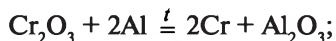
Минералы металлов

Название минерала	Химическая формула минерала
Кальцит (мел, мрамор, известняк)	CaCO_3
Глауберова соль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Сидерит (железный шпат)	FeCO_3
Хромит	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
Магнезит	MgCO_3
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Сильвинит	$\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$
Фторапатит	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
Галит, или каменная соль	NaCl
Магнетит	Fe_3O_4
Гематит, или красный железняк	Fe_2O_3
Лимонит, или бурый железняк	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Пирит, или железный колчедан	FeS_2
Халькопирит	CuFeS_2
Флюорит	CaF_2
Медный блеск	Cu_2S
Криолит	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
Боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

В соединениях металлы находятся в окисленном виде и поэтому для выделения их из руд необходимо использовать процессы восстановления. Извлечением металлов из руд занимается металлургическая промышленность или металлургия. В зависимости от применяемого способа восстановления металлов из соединений различают пиро-, гидро- и электрометаллургию.

Пирометаллургия включает способы получения металлов из руд с помощью реакций восстановления, проводимых при высокой температуре. Сырьем для получения металлов главным образом служат руды, содержащие их оксиды. В качестве восстановителя применяют уголь или CO (*карботермия*), активные металлы (*металлотермия*), H_2 (*водородотермия*) и Si (*кремнийтермия*):





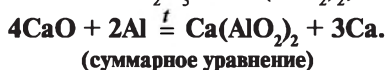
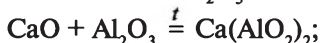
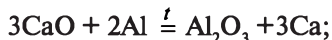
Углерод, применяемый в виде кокса, при соответствующих высоких температурах может восстановить практически любой металл, даже такой активный, как щелочной, щелочноземельный, магний или алюминий. Однако на практике эти металлы методом карботермии не получают, так как они с избытком углерода образуют прочные химические соединения — карбиды.

С помощью карботермии обычно получают такие металлы, как Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr. Карбиды этих металлов непрочны, при нагревании легко разлагаются.

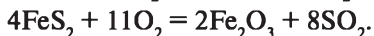
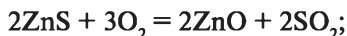
Оксид углерода(II) как восстановитель более эффективен, чем кокс, поскольку находится в газообразном состоянии и способен обеспечивать большую площадь соприкосновения реагирующих веществ.

С помощью водородотермии получают молибден, вольфрам, рений. Достоинством этого метода является то, что образуются металлы высокой чистоты.

В металлотермии одним из наиболее активных восстановителей является алюминий, что объясняется высокой энтальпией образования его оксида ($\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1700$ кДж/моль). Алюминий применяют для получения таких металлов, как хром, железо, кобальт, никель. Его можно использовать даже для получения щелочных и щелочноземельных металлов, так как энтальпии образования их оксидов значительно ниже $\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Как правило, эти металлы получают другими способами, поскольку их оксиды с Al_2O_3 легко образуют алюминаты:



Если в руде находится сульфид металла, то его переводят в оксид путем окислительного обжига:

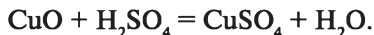


Карбонатные руды с этой же целью предварительно подвергают прокаливанию:

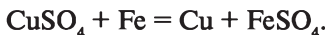


Гидрометаллургия охватывает способы получения металлов из растворов их солей. Соединение металла, входящее в состав руды или исходного сырья, сначала переводят в раствор с помощью подходящих реагентов, а затем данный металл извлекают из этого раствора химическим путем.

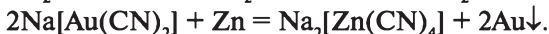
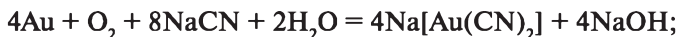
Так, например, при обработке разбавленной серной кислотой медной руды, содержащей оксид меди(II), медь переходит в раствор в виде сульфата:



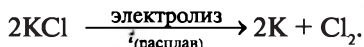
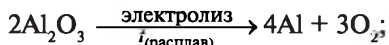
Затем медь извлекают из раствора вытеснением с помощью порошка железа:



Аналогичным методом получают Au, Ag, Zn, Cd, Mo и другие металлы:

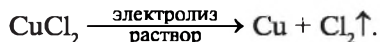


В *электрометаллургии* применяются такие способы получения металлов, как электролиз растворов или расплавов их соединений:



Таким способом получают наиболее активные металлы, которые при восстановлении водородом, углем, алюминием образуют с этими веществами химические соединения.

Электролизом растворов солей получают малоактивные металлы, которые стоят в ряду напряжений после водорода:



Электролиз растворов используют для получения малоактивных металлов высокой степени чистоты.

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

При опускании металлической пластины в воду на ее поверхности возникает отрицательный электрический заряд. Механизм его появления состоит в следующем: в узлах кристаллической решетки металлов находятся положительно заряженные ионы или нейтральные атомы, между которыми двигаются свободные электроны. В водной среде катионы, расположенные на поверхности кристаллической решетки, притягиваются полярными молекулами воды и переходят в жидкую фазу, заряжая ее положительно, а металл, в котором появился избыток электронов, заряжается отрицательно (рис. 19). Отрицательный заряд металлической пластинки препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор и вызывает обратный процесс – переход катионов из раствора на металл. При равенстве скоростей этих противоположно направленных процессов в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором пластинка и прилегающей к ней водный слой приобретают постоянный электрический заряд, одинаковый по величине, но противоположный по знаку. Величина этого заряда в данном случае будет зависеть от природы металла и температуры жидкости. Схематически протекающие процессы можно изобразить следующим образом:



Если металлическую пластинку опустить не в воду, а в раствор соли этого металла, то величина заряда, возникающего на пластинке при установлении равновесия, будет определяться еще и концентрацией ионов металла в исходном растворе.

Система, состоящая из металлической пластинки, опущенной в раствор соли данного металла, называется *металлическим электродом*. Разность потенциалов, которая устанавливается между пластинкой и прилегающим к ней водным слоем, называется *электродным потенциалом*.

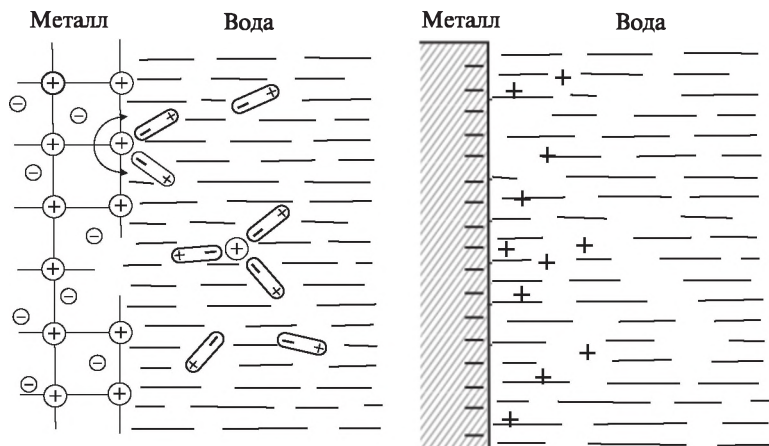


Рис. 19. Схема, объясняющая возникновение разности электрического потенциала на границе металл — вода

Активные металлы и в воде, и в растворе собственной соли, как правило, заряжаются отрицательно. Пластины малоактивных металлов (медь, ртуть, серебро и т. д.) в растворе собственной соли, наоборот, заряжаются положительно, так как их катионы с поверхности кристаллической решетки могут переходить в раствор в незначительных количествах и поэтому до наступления равновесия преобладает обратный процесс — осаждение катионов из раствора на металл. В результате металл приобретает положительный заряд, а раствор, в котором остались анионы, — отрицательный.

Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя, поэтому электродные потенциалы измеряют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принимают равным 0.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией в ней ионов Me^{n+} , равной 1 моль/дм³, и стандартным водородным электродом, измеренная при $t = 25^\circ C$, называется *стандартным электродным потенциалом металла* (E^0).

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраического значения их стандартного электродного потенциала, составляют *электрохимический ряд напряжений металлов*, или *ряд их активности* (табл. 9).

Значение электродного потенциала количественно характеризует способность металла отдавать электроны, т. е. его восстановительные свойства.

В этом ряду восстановительная активность металлов в водных растворах слева направо (или сверху вниз) (см. табл. 9) уменьшается.

Таблица 9

Электрохимический ряд напряжений металлов

Металл	Электродная реакция	E^0 , В	Металл	Электродная реакция	E^0 , В
Li	$\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3,045	Cd	$\text{Cd} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,403
K	$\text{K} \leftrightarrow \text{K}^+ + e^-$	-2,924	Co	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,277
Ba	$\text{Ba} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	-2,900	Ni	$\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,250
Ca	$\text{Ca} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,866	Sn	$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136
Na	$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e^-$	-2,714	Pb	$\text{Pb} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126
Mg	$\text{Mg} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,363	Fe	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$	-0,037
Al	$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,663	H_2	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0
Mn	$\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1,179	Cu	$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337
Cr	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e^-$	-0,913	Ag	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	0,799
Zn	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763	Hg	$\text{Hg} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e^-$	0,850
Cr	$\text{Cr} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0,744	Pt	$\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e^-$	1,188
Fe	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440	Au	$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	1,498

Металлы, стоящие в начале ряда, легко отдают свои валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. Металлы, стоящие в конце ряда, делают это с трудом.

Окислительная способность ионов металлов в водном растворе слева направо (или сверху вниз), наоборот, возрастает.

Металлический литий является самым сильным восстановителем, а его ионы Li^+ в водном растворе — самым слабым окислителем. Металлическое золото обладает самыми слабыми восстановительными свойствами, а его ионы Au^{3+} являются самым сильным окислителем среди ионов металлов.

Схематически это можно изобразить следующим образом:

Уменьшение восстановительных свойств металлов

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2 , Cu, Ag, Hg, Pt, Au

Увеличение окислительных свойств ионов металлов

Li^+ , K^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} ,

H^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+}

Химическая активность некоторых металлов согласно их расположению в ряду напряжений и в периодической системе элементов не совпадает.

Например, согласно положению в периодической системе химическая активность калия должна быть больше, чем натрия, а натрия — больше, чем лития. В ряду же напряжений наиболее активным из щелочных металлов является литий.

Цинк и медь по их положению в периодической системе должны иметь приблизительно равную химическую активность, но в ряду напряжений цинк расположен значительно раньше меди.

Такое несоответствие можно объяснить тем, что при сравнении восстановительных свойств металлов на основании их положения в периодической системе элементов за меру их химической активности принимается величина энергии ионизации свободных атомов ($E_{\text{и}}$). Чем она меньше, тем сильнее выражены восстановительные свойства у металла, тем легче ему отдать свои валентные электроны.

У элементов, расположенных в одной группе, значение $E_{\text{и}}$ уменьшается сверху вниз, поэтому Li должен обладать самыми слабыми восстановительными свойствами из всех щелочных металлов.

У элементов, расположенных в одном периоде, значение $E_{\text{и}}$ возрастает слева направо. Цинк и медь расположены в четвертом периоде друг возле друга, причем цинк стоит после меди и должен обладать более слабыми восстановительными свойствами.

При сравнении восстановительной способности металлов в ряду напряжений за меру их химической активности принимается работа превращения металла, находящегося в твердом состоянии, в его гидратированные ионы, размещенные в жидкой фазе.

Этот процесс состоит из трех стадий: 1) превращение металла в отдельные, изолированные друг от друга атомы; 2) отрыв валентных электронов от свободных атомов, т. е. их ионизация; 3) гидратация образующихся ионов металла, причем на первых двух стадиях энергия всегда затрачивается, а на третьей — выделяется.

Чем меньше суммарная затрата энергии, тем легче будет осуществляться весь процесс и тем более активным восстановителем будет металл. Однако из трех слагаемых общего баланса энергии только энергия ионизации атома определяется положением металла в таблице Д. И. Менделеева. Следовательно, нет оснований ожидать, что взаимное положение тех или иных металлов в ряду напряжений будет соответствовать их положению в периодической системе.

Так, для лития большее значение $E_{\text{и}}$, чем для Na и K, компенсируется большей энергией, выделяющейся при гидратации ионов Li^+ , которые имеют гораздо меньший радиус, чем ионы Na^+ и K^+ . В итоге суммарная затрата энергии для лития будет меньше, чем для калия и натрия.

Для меди и цинка значение $E_{\text{и}}$ их атомов и энергия гидратации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} близки, но металлическая медь образует гораздо более прочную кристаллическую решетку, чем цинк. Значит, на ее атомизацию нужно затратить больше энергии по сравнению с цинком. В итоге медь обладает значительно более слабыми восстановительными свойствами, чем цинк.

При переходе от воды к другим растворителям взаимное положение металлов в ряду напряжений может меняться. Причина этого кроется в том, что энергия сольватации ионов различных металлов меняется неодинаково при замене одного растворителя другим.

На основании ряда напряжений можно сделать некоторые важные выводы, касающиеся химической активности металлов в реакциях, протекающих в водной среде.

1. Металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше нуля (т. е. потенциала водородного электрода), способны вытеснять H_2 из растворов кислот.

2. Металлы, имеющие стандартный электродный потенциал больше нуля (т. е. стоящие в ряду напряжений после водорода), не могут вытеснять H_2 из растворов кислот.

3. Металлы, имеющие очень низкие значения стандартного электродного потенциала, т. е. являющиеся сильными восстановителями и расположенные в ряду напряжений от лития до натрия, в водных растворах реагируют прежде всего с H_2O .

4. Металлы начиная с Mg способны вытеснять друг друга из водных растворов их солей. Каждый из них может вытеснить те металлы, которые стоят в ряду активностей правее его, т. е. имеют большее значение стандартного электродного потенциала.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Химические источники электрического тока, или гальванические элементы, преобразуют энергию, выделяющуюся при протекании окислительно-восстановительных реакций, в электрическую энергию. Гальванические элементы служат источниками постоянного тока.

Простейший гальванический элемент можно составить из двух металлических электродов, имеющих различные электродные потенциалы и соединенных в замкнутую цепь.

На электроде, который имеет меньшее значение электродного потенциала, будет происходить процесс окисления. Такой электрод называется *анодом*.

На электроде, который имеет большее значение электродного потенциала, будет происходить процесс восстановления. Такой электрод называется *катодом*.

Рассмотрим более подробно принцип работы гальванических элементов на примере элемента, составленного из цинкового и медного электродов. Такой элемент называется *элементом Якоби–Даниэля* (рис. 20).

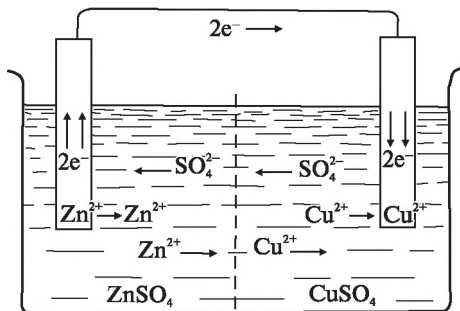


Рис. 20. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Каждый электрод состоит из металлической пластинки, опущенной в раствор собственной соли: ZnSO_4 и CuSO_4 .

Растворы солей отделены друг от друга пористой перегородкой, сквозь которую легко могут проходить ионы металлов и SO_4^{2-} . Часто вместо пористой перегородки используют «солевой мостик» — стеклянную изогнутую трубку, заполненную насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 . В этом случае электроды не контактируют друг с другом, каждый из них находится в отдельном сосуде, которые соединяются с помощью солевого мостика.

При этом на цинковом электроде происходит процесс окисления:

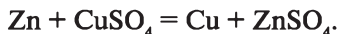


в результате которого ионы цинка с пластинки переходят в раствор. Избыточные электроны по металлическому проводнику с цинковой пластинки переходят на медную и восстанавливают содержащиеся в растворе ионы Cu^{2+} :



которые в виде нейтральных атомов оседают на пластинке. Остающиеся свободные сульфат-ионы медного электрода и появившиеся в избытке ионы Zn^{2+} цинкового электрода через пористую перегородку или солевой мостик перемещаются навстречу друг другу. Таким образом, в цепи осуществляется перенос электрических зарядов и возникает электрический ток.

В этом элементе электрическая энергия получается в результате протекания химической реакции



Основной характеристикой гальванического элемента является *электродвижущая сила* (ЭДС), от которой зависит сила тока в цепи. Она равна разности электродных потенциалов:

$$\text{ЭДС} = E_2 - E_1,$$

где E_1 и E_2 — соответственно потенциал анода и катода.

Для гальванического элемента Якоби–Даниэля электродвижущая сила равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}.$$

Чем выше значение ЭДС элемента, тем больше сила тока в его цепи.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия — это самопроизвольный процесс окисления металлов вследствие их взаимодействия с окружающей средой.

Общая масса металлических материалов, используемых в виде различных изделий во всем мире, очень велика. Несмотря на то что обычно скорость коррозии мала, ежегодно из-за нее теряется огромное количество металлов. Еще больший вред связан не с потерей металлов, а с порчей изготовленных из них изделий. Затраты на ремонт или замену деталей судов, автомобилей, самолетов, аппаратуры химических производств, приборов могут достигать значительных величин. Весьма существенными бывают и косвенные потери, вызванные коррозией. К ним можно отнести утечку нефти, газа, ядовитых химических веществ из подвергшихся коррозии трубопроводов, цистерн, химических реакторов. В результате наносится значительный ущерб окружающей среде, здоровью и даже самой жизни людей.

С учетом этого на защиту от коррозии тратятся большие средства.

Различают два вида коррозии — химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с веществами, содержащимися в окружающей среде. Чаще всего это различные газы: O_2 , SO_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 и т. д. Такая разновидность химической коррозии называется *газовой*. Значительно реже химическая коррозия может быть вызвана взаимодействием металлов с различными органическими жидкостями, которые не проводят электрического тока.

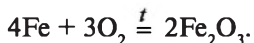
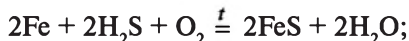
Основной вклад в газовую коррозию металлов вносит кислород воздуха.

Коррозия в газах происходит при повышенной температуре, когда конденсация влаги на поверхности изделия из металла невозможна.

Газовой коррозии подвергаются детали двигателей внутреннего сгорания, лопасти газовых турбин, стенки аппаратуры хими-

ческих производств, арматура печей, изделия, подвергаемые термической обработке.

В результате газовой коррозии на поверхности металла образуются соответствующие соединения — оксиды, сульфиды и др:



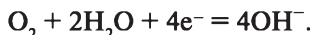
При изготовлении изделий, подвергающихся действию коррозионно-активных газов, используют жаростойкие сплавы, для чего в их состав вводят хром, кремний, алюминий, никель или кобальт. Защита от газовой коррозии осуществляется, кроме того, насыщением в горячем состоянии поверхности изделия некоторыми металлами, обладающими защитным действием. К таким металлам принадлежат алюминий и хром. Их защитное действие обусловлено образованием ими на поверхности весьма тонкой, но прочной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию металла с окружающей средой.

К *электрохимической коррозии* относятся все случаи коррозии в водных растворах, влажной атмосфере. Ей подвергаются, например, подводные части судов, паровые котлы, проложенные в земле трубопроводы и т. д.

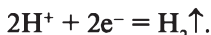
Электрохимическая коррозия обусловлена наличием в металле примесей других металлов и некоторых неметаллов (углерода, бора, кремния). При соприкосновении таких металлов с водой, содержащей растворенные вещества, на их поверхности возникает множество микрогальванических элементов.

В этих элементах атомы более активного металла играют роль анода, а атомы менее активного металла — роль катода.

На катоде обычно идет процесс восстановления растворенных в H_2O молекул O_2 :



Если водная среда кислая, то восстанавливаются ионы H^+ :



На аноде происходит окисление атомов металла, из которых он состоит:



Образовавшиеся ионы Me^{n+} переходят в раствор и соединяются с ионами OH^- , образуя гидроксид $\text{Me}(\text{OH})_n$ или соли (в кислой среде).

Если в роли анода выступает основной металл, то происходит быстрое разрушение изделия (рис. 21).

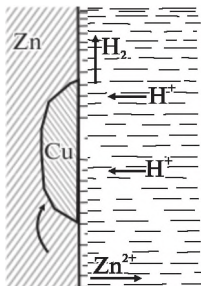


Рис. 21. Схема электрохимической коррозии цинка, содержащего примеси меди в кислой среде

Скорость электрохимической коррозии тем больше, чем дальше друг от друга в ряду напряжений расположены металлы, образующие микрогальванический элемент.

Чистые металлы гораздо более устойчивы к электрохимической коррозии, чем содержащие примеси.

Одним из способов защиты от электрохимической коррозии является нанесение на поверхность металла металлических и неметаллических покрытий.

В качестве металлических покрытий используются пленки Au, Ag, Ni, Cr, Zn и других металлов, которые мало подвергаются коррозии из-за своей химической инертности (благородные металлы) или за счет образования на воздухе тонких и прочных оксидных пленок.

Если покрытие изготовлено из более активного металла, то оно называется *анодным*. Такое покрытие защищает основной металл, даже если на его поверхности образуются трещины, так как разрушаться в процессе коррозии будет именно оно. Примером анодных покрытий для изделий из железа являются пленки из цинка, хрома.

Если покрытие изготовлено из менее активного металла, то оно называется *катодным*. Катодное покрытие защищает основной металл только тогда, когда оно целостное. При образовании трещин, царапин возникает гальванический элемент, в котором защищаемый металл играет роль анода и начинает разрушаться.

Примером катодного покрытия для изделий из железа являются пленки из олова и свинца.

Неметаллические покрытия образованы органическими (лаки, краски, пластмассы) или неорганическими (эмали) веществами, стойкими к воздействию окружающей среды.

Для предохранения металлов от коррозии используется *электрохимическая* или *катодная защита*, когда изделие соединяется с катодом внешнего источника постоянного тока и само выступает вследствие этого в роли катода. К аноду присоединяется вспомогательный кусок металла, который и разрушается в процессе коррозии.

Разновидностью катодной защиты является так называемая *протекторная защита*. В этом случае защищаемое изделие соединяется проводником с протектором — пластиной из более активного металла, выступающей в роли анода и разрушающейся в процессе коррозии.

И протекторная, и катодная защита применимы в средах, хорошо проводящих электрический ток, например, в морской воде. Протекторы широко применяются для защиты подводной части корпуса морских судов.



ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Щелочными металлами называются элементы IА-группы: *литий* Li, *натрий* Na, *калий* K, *рубидий* Rb, *цезий* Cs и *франций* Fr. Они относятся к семейству *s*-элементов и свое название получили из-за того, что их гидроксиды являются сильными щелочами.

Из щелочных металлов на Земле наиболее распространены натрий и калий, молярные доли которых в земной коре равны 2,0 и 1,1 %, соответственно. Содержание лития (0,02 %), рубидия (0,004 %) и цезия (0,00009 %) уже значительно меньше, а франций — ничтожно мало.

Натрий и цезий в природе представлены только одним нуклидом каждый: ^{23}Na и Cs^{133} , литий и рубидий имеют по два устойчивых нуклида: ^7Li (92,58 %) и ^6Li (7,42 %); ^{85}Rb (72,7 %) и ^{87}Rb (27,3 %). Калий встречается в виде трех нуклидов: ^{39}K (93,1 %), ^{40}K (0,01 %) и ^{41}K (6,88 %), но один из них — ^{40}K является радиоактивным ($T_{1/2} = 1,32 \cdot 10^9$ лет).

Франций принадлежит к радиоактивным элементам, и все его нуклиды являются короткоживущими. Период полураспада наиболее устойчивого из них — ^{223}Fr равен 21,8 мин.

Щелочные металлы являются очень реакционноспособными элементами и поэтому в природе существуют только в связанном виде. Наиболее распространенными минералами лития, натрия и калия являются: сподумен — $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$; каменная, или поваренная соль (галит) — NaCl ; сильвинит — $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$; сильвин — KCl ; карналлит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; глауберова соль, или мирабилит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; кристаллическая сода — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; криолит — $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; полевой шпат, или ортоклаз — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; чилийская селитра — NaNO_3 .

Соединения рубидия и цезия встречаются обычно в виде примесей к минералам других щелочных металлов: лития, натрия или

калия. Следовые количества франция всегда присутствуют в урановых рудах ($\approx 4 \cdot 10^{-28}$ г на 1 г природного урана).

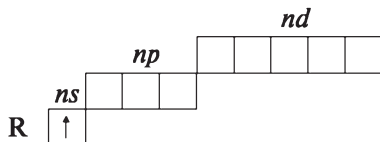
Обычно Fr получают искусственным путем, но вследствие малого периода полураспада его нуклидов сколько-нибудь заметных количеств франция накопить не удастся, поэтому его свойства изучены недостаточно.

Большое количество растворимых соединений натрия находится в природных водах. Так, 1 л морской воды содержит обычно более 10 г ионов Na^+ . Калий и натрий являются жизненно важными элементами и присутствуют в биологических жидкостях животных, растительных организмов и человека, причем ионы Na^+ преимущественно находятся в межклеточных жидкостях, а ионы K^+ — внутри клеток.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВАНИИ СТРОЕНИЯ ИХ АТОМОВ И ПОЛОЖЕНИЯ В ТАБЛИЦЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Щелочные металлы находятся в начале каждого периода (кроме первого). Вследствие этого из всех его элементов они имеют самый большой радиус, наименьшее значение энергии ионизации, электроотрицательности и наиболее сильно выраженные металлические свойства, причем в группе сверху вниз эти характеристики для щелочных металлов закономерно возрастают.

Элементы IА-группы имеют по одному неспаренному электрону на внешнем электронном слое, строение которого можно представить следующим образом (Li не имеет на внешнем слое *d*-подуровня):



Данный электрон слабо удерживается ядром атома и поэтому щелочные металлы являются очень активными реагентами, в химических реакциях всегда выступают в роли восстановителей, отдавая свой валентный электрон атомам других элементов и проявляя в соединениях только положительную степень окисления «+1».

В группе сверху вниз восстановительные свойства и реакционная способность щелочных металлов возрастают. Наи-

более сильно они выражены у Cs (без учета радиоактивного франция).

Химическая связь в большинстве соединений элементов IA-группы носит ярко выраженный ионный характер.

От остальных элементов группы несколько отличается литий. Он имеет значительно меньшие размеры атома и иона, вследствие чего характеризуется высокой энергией гидратации Li^+ и способностью образовывать не только ионные, но и ковалентные связи (например, в литийорганических соединениях).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Простые вещества, образованные элементами IA-группы, являются типичными металлами и находятся при обычных условиях в твердом агрегатном состоянии. Они имеют серебристо-белый цвет (кроме цезия, которому характерна желтая окраска), обладают небольшой твердостью и температурой плавления. При переходе от лития к цезию эти свойства закономерно уменьшаются из-за падения прочности металлической связи (табл. 10).

Таблица 10

Некоторые физические свойства простых веществ, образованных элементами IA-группы

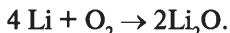
Свойство	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
$t_{\text{пл}}$, °C	180	98	63	39	29

Все щелочные металлы (кроме лития) легко режутся ножом. Они являются легкими металлами, причем плотность Li, Na и K имеют меньше, чем у воды, и они могут плавать на ее поверхности (табл. 10).

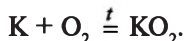
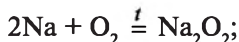
В химическом отношении щелочные металлы чрезвычайно реакционноспособны. Уже на воздухе они легко взаимодействуют с кислородом и парами воды (а литий еще и с азотом). С учетом этого при хранении щелочных металлов необходимо исключить доступ к ним воздуха и влаги. С этой целью металлы помещают обычно под слой керосина (так как с алканами они не реагируют) и в герметически закрытые сосуды.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Щелочные металлы вступают в химические реакции с неметаллами и со многими сложными веществами. С кислородом эта реакция протекает уже при обычных условиях, однако оксид металла $\overset{+1}{\text{Me}}\overset{-2}{\text{O}}$ образует при этом только литий:



Остальные щелочные металлы горят в кислороде с образованием преимущественно перо- (Na) и надпероксидов (K, Rb, Cs):



Оксиды этих металлов Me_2O могут быть получены косвенным путем, например взаимодействием металлов с их перо- или надпероксидами:



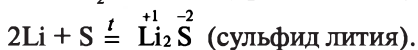
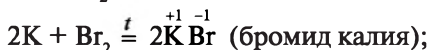
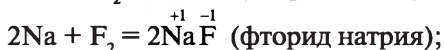
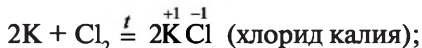
Практически это можно сделать при сжигании металла в недостатке кислорода. В таком случае вначале образуется перо- или надпероксид, с которым затем вступит в реакцию нерасходовавшийся металл.

Оксиды щелочных металлов являются основными, легко взаимодействуют с H_2O , образуя щелочи:



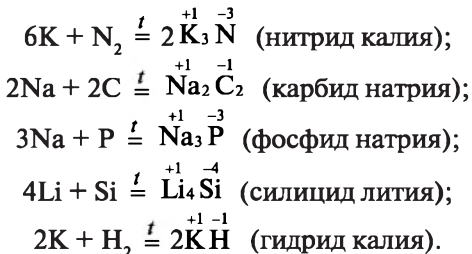
и обладают всеми остальными свойствами основных оксидов.

При взаимодействии с галогенами и серой щелочные металлы образуют соли соответствующих бескислородных кислот:

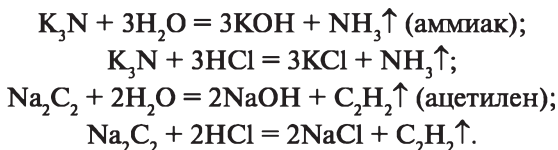


При этом с F_2 все щелочные металлы достаточно хорошо реагируют уже при комнатной температуре. С остальными галогенами и с серой реакция протекает при нагревании.

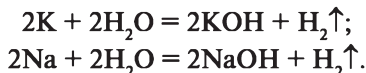
Взаимодействуя при нагревании с N_2 , C, P, Si и H_2 , эти металлы образуют нитриды, карбиды, фосфиды, силициды и гидриды соответственно:



Все эти соединения легко разлагаются H_2O и растворами кислот:



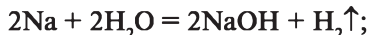
Из сложных веществ щелочные металлы активно взаимодействуют при обычных условиях с H_2O , образуя соответствующую щелочь и H_2 :



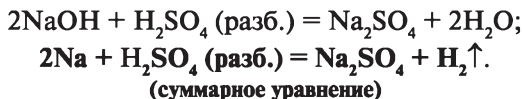
Реакция протекает с выделением большого количества теплоты, так что образующийся H_2 тут же взаимодействует с кислородом воздуха (причем начиная с калия — со взрывом).

С разбавленными растворами кислот щелочные металлы, вероятнее всего, реагируют в две стадии:

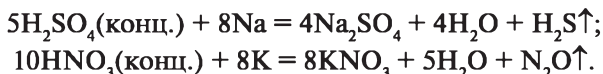
1) сначала металл вступает в реакцию с H_2O :



2) затем образовавшаяся щелочь взаимодействует с кислотой:



С концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 щелочные металлы реагируют без выделения H_2 :

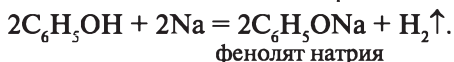
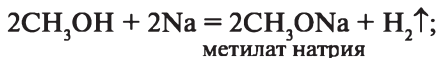


Несмотря на свою высокую реакционную способность, щелочные металлы не могут вытеснить из водных растворов солей менее активные металлы, так как в этом случае реакция протекает иначе. Сначала металл реагирует с H_2O , а затем образовавшаяся щелочь взаимодействует с солью.

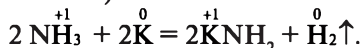
Суммарное же уравнение реакции будет выглядеть так:



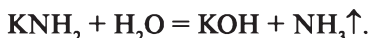
Менее энергично, чем с H_2O , щелочные металлы реагируют со спиртами и фенолом:



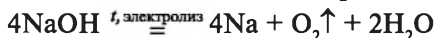
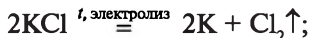
Щелочные металлы реагируют с жидким аммиаком (или при нагревании с его парами), образуя *амиды* (NH_3 в этих реакциях выступает в роли окислителя):



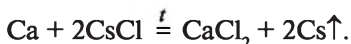
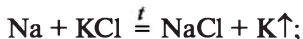
Амиды легко разлагаются водой с выделением аммиака:



Получают щелочные металлы главным образом в результате электролиза расплава их соединений (оксидов, гидроксидов или бескислородных солей):



или восстановлением из расплавов солей активными металлами (менее летучими):



Соединения щелочных металлов по-разному окрашивают бесцветное пламя: соединения натрия — в желтый цвет; соединения калия, рубидия, цезия — в фиолетовый; соединения лития — в карминово-красный цвет. Это свойство используется в качественном анализе для открытия щелочных металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Многие соли щелочных металлов находят широкое применение в пищевой промышленности, например *хлорид натрия* (NaCl) служит приправой к пище. Кроме того, он является сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты.

В производстве стекла, мыла, бумаги используют *карбонат натрия, или соду* (Na_2CO_3).

Карбонат калия (K_2CO_3) применяют в качестве удобрений, в производстве жидкого мыла, оптического тугоплавкого стекла.

Хлорид калия (KCl) известен как минеральное удобрение.

Сульфат натрия (Na_2SO_4) используют в производстве соды и стекла.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Во IIA-группу входят следующие элементы: *бериллий* Be, *магний* Mg, *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba и *радий* Ra. Они являются металлами и относятся к семейству *s*-элементов. Из них кальций, стронций, барий и радий выделяют отдельно и называют щелочноземельными металлами, так как их оксиды («земли») при взаимодействии с H_2O образуют растворимые гидроксиды (щелочи).

Наиболее широко на Земле из элементов IIA-группы распространены Mg и Ca. Их массовая доля в земной коре составляет 2,1 и 3,6 % соответственно. Остальные элементы встречаются гораздо реже: Be ($6 \cdot 10^{-4}$ %), Sr (0,04 %), Ba (0,05 %), Ra ($1 \cdot 10^{-10}$ %).

Бериллий представлен в природе только одним изотопом ^9Be , остальные элементы IIA-группы каждый имеет по несколько изотопов: у магния – 3, у кальция – 6, стронция – 4, бария – 7. Радий является радиоактивным элементом, период полураспада его наиболее устойчивого изотопа ^{226}Ra равен ≈ 1620 лет.

В свободном состоянии металлы IIA-группы не встречаются и находятся на Земле исключительно в связанном виде.

Наиболее широко распространены в природе соединения магния и кальция. К числу известных минералов этих элементов относятся магнезит (MgCO_3), доломит ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), кальцит (CaCO_3), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), природный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), флюорит (CaF_2), горькая (английская) соль ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

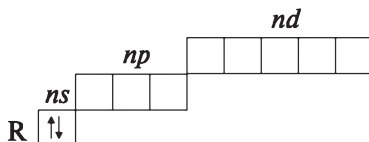
Наиболее важными минералами бериллия, стронция и бария являются берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$), целестин (SrSO_4) и барит (BaSO_4).

Соединения радия в виде примесей встречаются в урановых рудах.

Растворимые соли кальция и магния присутствуют в природных водах, обеспечивая их постоянную и временную жесткость. Соединения кальция входят в состав костей животных и рыб, оболочек кораллов. Магний является составной частью хлорофилла и присутствует в листьях растений.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIA-ГРУППЫ НА ОСНОВАНИИ СТРОЕНИЯ ИХ АТОМОВ И ПОЛОЖЕНИЯ В ТАБЛИЦЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Атомы элементов IIA-группы имеют полностью заполненный s -подуровень внешнего электронного слоя и содержат на нем 2 электрона (у Be отсутствует на внешнем слое d -подуровень):



Как и в случае щелочных металлов, элементы IIA-группы являются весьма реакционноспособными, с ярко выраженными металлическими свойствами, так как их валентные электроны тоже слабо удерживаются ядрами атомов.

Электроотрицательность и энергия ионизации у этих элементов сверху вниз закономерно уменьшается.

В химических реакциях элементы IIA-группы всегда выступают в роли восстановителя, отдают атомам других элементов свои валентные электроны с внешнего слоя и в соединениях проявляют степень окисления +2.

По сравнению со щелочными металлами металлические свойства у элементов IIA-группы выражены несколько слабее, причем сверху вниз они возрастают и наиболее сильно проявляются у стронция и бария.

Бериллий в отличие от всех остальных элементов группы обладает амфотерными свойствами и поэтому в его соединениях химические связи имеют в значительной степени ковалентный характер.

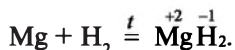
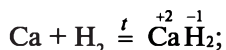
Щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba, Ra) образуют химические связи ионного типа.

Всем элементам IIA-группы соответствуют простые вещества — металлы серебристо-белого цвета. В отличие от щелочных

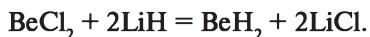
металлов они тверже и тяжелее: не режутся ножом, не плавают на поверхности воды, хотя тоже относятся к мягким и легким металлам. Металлическая связь в металлах IIА-группы прочнее, чем у щелочных металлов, поэтому все они имеют бóльшую температуру плавления, чем щелочные металлы (1284 °С у бериллия и 710 °С у бария).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IIА-ГРУППЫ

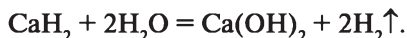
С водородом при нагревании элементы IIА-группы образуют *гидриды*:



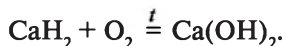
Гидрид бериллия BeH_2 обычно получают косвенным путем, т. е. взаимодействием BeCl_2 с LiH в эфирном растворе:



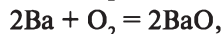
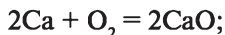
Гидриды металлов IIА-группы разлагаются водой с выделением водорода:



Как и гидриды щелочных металлов, они легко окисляются кислородом при слабом нагревании:

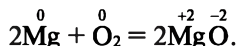


При сжигании металлов IIА-группы в атмосфере кислорода образуются преимущественно оксиды. Следует отметить, что щелочноземельные металлы достаточно интенсивно взаимодействуют с O_2 уже при обычных условиях:



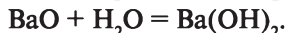
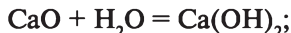
поэтому, как и щелочные металлы, их хранят под слоем керосина.

Бериллий и магний на воздухе постепенно покрываются прочной оксидной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления:



Основные свойства оксидов металлов в группе сверху вниз увеличиваются. Оксид бериллия BeO является амфотерным, а все остальные — основными.

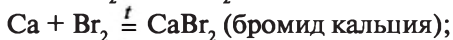
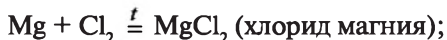
Оксиды щелочноземельных металлов реагируют с H_2O , образуя щелочь:



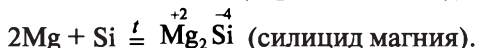
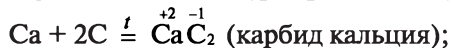
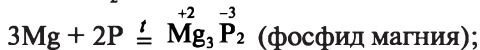
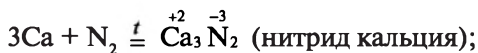
Оксиды бериллия и магния с H_2O не реагируют, но BeO взаимодействует с раствором щелочи:



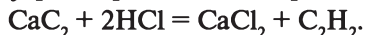
Металлы IIА-группы реагируют при нагревании с галогенами и серой, образуя соли соответствующих бескислородных кислот:



При нагревании металлы IIА-группы реагируют с азотом, фосфором, углеродом, кремнием:

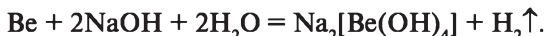


Нитриды, фосфиды, карбиды и силициды легко разлагаются водой и кислотами:



Металлы IIА-группы реагируют со сложными веществами — водой, кислотами и оксидами.

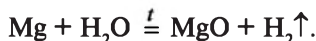
Бериллий с водой не взаимодействует ни при обычных условиях, ни при нагревании из-за прочной оксидной пленки на его поверхности, но в растворе щелочи реакция становится возможной:



Магний при обычных условиях очень медленно реагирует с H_2O . Реакция ускоряется при нагревании или при переводе металла в тонкодисперсное состояние (порошок):



При взаимодействии с парами воды ($t = 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$) образуется не гидроксид металла, а его оксид:

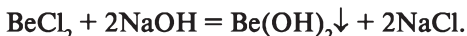


Щелочноземельные металлы реагируют с H_2O уже при обычных условиях, образуя щелочи, растворимость которых возрастает в группе сверху вниз.

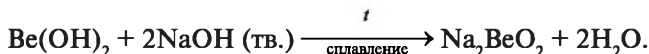
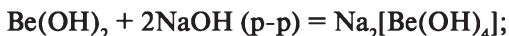
Хуже всего растворяется гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1 дм³ H_2O при $20\text{ }^\circ\text{C}$ растворяет всего 1,56 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называется *известковой водой*, а взвесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в известковой воде — *известковым молоком*. Она непрозрачна и имеет белый цвет.

Гидроксиды бериллия и магния являются слабыми основаниями, а гидроксиды щелочноземельных металлов относятся к сильным электролитам.

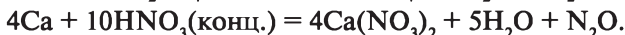
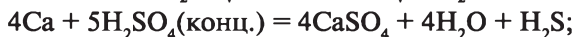
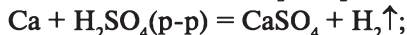
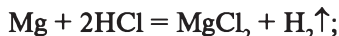
Гидроксид бериллия ($\text{Be}(\text{OH})_2$) проявляет амфотерные свойства. Его получают косвенным путем, действием щелочей на растворимые соли бериллия:



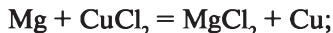
Как и все амфотерные гидроксиды, $\text{Be}(\text{OH})_2$ реагирует со щелочами:

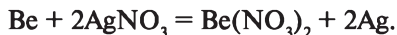


Металлы IIА-группы взаимодействуют с кислотами:



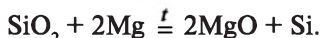
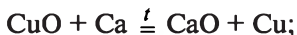
Бериллий и магний из водных растворов солей могут вытеснить менее активные металлы:



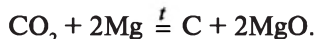


Для щелочноземельных металлов такие реакции нехарактерны, так как в растворе соли они будут реагировать в первую очередь с водой.

Металлы IIА-группы обладают большим сродством к кислороду (теплоты образования их оксидов очень высоки), поэтому они способны восстанавливать многие металлы и некоторые неметаллы из их оксидов:



Сродство магния и кальция к кислороду столь велико, что зажженная магниевая лента (или кристалл кальция) продолжает гореть в атмосфере углекислого газа:



Металлы IIА-группы в наиболее чистом виде получают главным образом электролизом расплавов хлоридов:



Многие соединения металлов IIА-группы широко применяются в различных областях промышленности, производства, строительстве и быту.

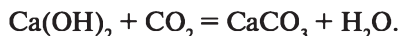
Сульфат кальция (CaSO_4) встречается в природе в больших количествах в виде минерала *гипса* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При нагревании до $150\text{--}170^\circ\text{C}$ гипс теряет большую часть содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в так называемый *жженный гипс*, или *алебастр* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)). Будучи замешан с H_2O в жидкое тесто, алебастр довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также вяжущего материала для штукатурки стен и потолков.

В хирургии гипсовые повязки используются для фиксации при переломах костей.

Карбонат кальция (CaCO_3) в виде минералов мрамора и известняка широко используется как отделочный и строительный материал. Большие количества CaCO_3 (мел, известняк) расходуют на получение *оксида кальция* (негашеной или *жженной извести*):



При взаимодействии CaO с H_2O образуется рыхлая масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$, называемая *гашеной известью*. Гашеную известь широко используют в строительстве. Ее смесь с песком и водой называется *известковым раствором*. Его применяют для скрепления кирпичей при кладке стен, а также в качестве штукатурки. Затвердевание извести происходит сначала из-за испарения H_2O , а затем в результате поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ углекислого газа из воздуха и образования карбоната кальция:



Применяют CaCO_3 также для получения цемента и стекла.

Фосфат кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) используют для приготовления фосфора и фосфорных удобрений.

Сульфат магния (MgSO_4) применяют в медицине как слабительное средство.

Карбид кальция (CaC_2) используют для получения ацетилена.

Белильная, или хлорная известь ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO})_2$) служит дезинфицирующим и отбеливающим средством.

Карбонат магния (MgCO_3) входит в состав пудры, зубного порошка.

Сульфат бария (BaSO_4) применяется в качестве контрастного средства в рентгенокопии.

Хлорид кальция (CaCl_2) используют в лабораториях для сушки газов и жидкостей, а также для приготовления охлаждающих смесей.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IIIA-ГРУППЫ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В IIIA-группу входят следующие элементы: бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Они принадлежат к семейству *p*-элементов и за исключением бора являются металлами.

Из элементов данной группы самым распространенным на Земле является алюминий. По числу атомов в земной коре он занимает 4-е место среди всех элементов (металлов и неметаллов) и 1-е место среди металлов. Мольная доля алюминия составляет $\approx 5,5 \%$, а его массовая доля — $8,8 \%$.

Остальные элементы IIIA-группы встречаются в природе в значительно меньших количествах. Их массовая доля в земной коре изменяется от $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ для галлия до $1 \cdot 10^{-5} \%$ для индия.

Алюминий представлен одним устойчивым изотопом, другие элементы имеют по два изотопа каждый.

Элементы IIIA-группы в природе в свободном виде не встречаются, их атомы входят в состав только сложных веществ. Галлий, индий и таллий относятся к рассеянным элементам, их соединения самостоятельных месторождений на суше не образуют, а присутствуют в виде изоморфных примесей в других минералах. Соединения бора и алюминия в отличие от остальных элементов данной группы образуют самостоятельные месторождения. В них бор представлен в основном солями борной и полиборных кислот. Самой распространенной из них является натриевая соль тетраборной кислоты $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, называемая *бурой* или *тинкалом*. Основным соединением алюминия в природе является его оксид Al_2O_3 , который входит в состав многочисленных алюмосиликатов, различных сортов глин, бокситов.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ IIIA-ГРУППЫ

Некоторые физические характеристики атомов элементов IIIA-группы и образуемых ими простых веществ представлены в табл. 11.

Таблица 11

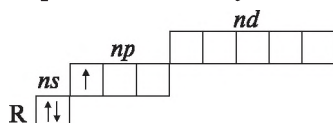
Сравнительные характеристики некоторых физических свойств элементов IIIA-группы и образуемых ими простых веществ

Символ элемента	B	Al	Ga	In	Tl
Орбитальный радиус атома, нм	0,097	0,143	0,139	0,166	0,171
Первая энергия ионизации, кДж/моль $\Xi^0 - e^- \rightarrow \Xi^{+1}$	805,5	581	583	562	593
Относительная электроотрицательность	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Плотность простого вещества, образуемого элементом, г/см ³	1,73	2,7	5,9	7,31	11,83
Температура плавления простого вещества, °C	2300	660	30	156	303
Относительная электропроводность	Полупроводник	34	2	12	5

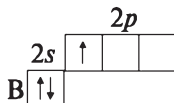
Как следует из данных, представленных в таблице 11, в группе сверху вниз наблюдается увеличение радиуса атомов элементов, уменьшение энергии ионизации и относительной электроотрицательности, возрастание металлических свойств.

Особенно заметно эта закономерность прослеживается при переходе от бора к алюминию. Для последующих трех элементов изменение перечисленных характеристик носит менее выраженный характер и является более сложным. Это объясняется тем, что Ga, In и Tl в периодической системе элементов расположены непосредственно после семейств *d*-элементов, поэтому на их свойствах в значительной степени сказывается эффект *d*-сжатия. На свойства Tl в отличие от двух других элементов дополнительное влияние оказывает и эффект *f*-сжатия.

Атомы всех элементов IIIA-группы содержат на внешнем электронном слое 3 электрона (два спаренных и один неспаренный). Его строение можно представить следующим образом:



Бор отличается от остальных элементов группы тем, что у него на внешнем электронном слое отсутствует *d*-подуровень:



В невозбужденном состоянии все элементы IIIA-группы имеют на внешнем электронном слое один неспаренный электрон. В возбужденном состоянии за счет распаривания электронной пары *s*-подуровня число неспаренных электронов увеличивается до трех. Так как почти все элементы данной группы являются металлами (кроме бора), то в соединениях они проявляют положительную степень окисления: +1 (в невозбужденном состоянии) или +3 (в возбужденном состоянии).

Следует отметить, что устойчивые соединения элементов со степенью окисления +1 можно получить только для таллия.

Аналогичные соединения Ga и In получают косвенным путем, они являются неустойчивыми и проявляют ярко выраженные восстановительные свойства. Соединения Al и В со степенью окисления +1 не получены.

Бор отрицательную степень окисления проявляет редко и главным образом в соединениях с наиболее активными металлами: щелочными, щелочноземельными. Большинство его боридов с металлами не являются стехиометрическими соединениями и в них в значительной мере проявляется металлический характер связи.

Характерной особенностью элементов IIIA-группы является то, что координационное число 3 для них в соединениях мало характерно. Все они склонны к образованию дополнительного количества химических связей по донорно-акцепторному механизму, выступая в роли акцептора электронной пары. Для бора координационное число в большинстве соединений равно 4, для остальных элементов группы может принимать и другие значения, например 5 или 6.

Вследствие этого многие бинарные соединения элементов IIIA-группы имеют полимерную структуру.

С кислородом элементы IIIA-групп образуют оксид состава E_2O_3 . Все они являются твердыми веществами полимерного строения, плохо растворимы (B_2O_3) или нерастворимы в H_2O . В группе сверху вниз кислотные свойства данного оксида уменьшаются, а основные возрастают.

Так, например, B_2O_3 является кислотным оксидом, Al_2O_3 , Ga_2O_3 и In_2O_3 – амфотерными, а Tl_2O_3 – основным оксидом.

В отличие от всех остальных элементов таллий при непосредственном взаимодействии с O_2 может образовать оксид Tl_2O , обладающий ярко выраженными основными свойствами. Он растворяется в H_2O с образованием щелочи $TlOH$.

Элементы IIIA-группы образуют гидроксиды $Э(OH)_3$, обладающие амфотерными свойствами. Исключение составляет гидроксид бора, являющийся кислотой H_3BO_3 и гидроксид таллия(III), проявляющий только основные свойства.

Борная кислота H_3BO_3 в холодной воде растворяется плохо, гидроксиды остальных элементов в H_2O не растворяются.

Оксиды и гидроксиды элементов IIIA-группы по своему строению являются полимерными соединениями.

В чистом виде борная кислота H_3BO_3 является белым кристаллическим веществом, плохо растворимым в воде. Это одноосновная слабая кислота. В отличие от обычных кислот ее кислотные свойства обязаны не отщеплению протона от молекулы, а присоединению гидроксид-ионов:



Молекулы борной кислоты способны вступать между собой в реакции поликонденсации, образуя многочисленные полиборные кислоты, например $H_2B_4O_7$ (тетраборная кислота).

С водородом элементы IIIA-группы образуют гидриды RH_3 , которые имеют полимерное строение $(RH_3)_n$. Их, как правило, получают косвенным путем, за исключением гидридов бора или боранов. Простейшего водородного соединения бора BH_3 (боран) при обычных условиях не существует. Это объясняется координационной ненасыщенностью атомов бора в нем. Для увеличения координационного числа бора молекулы борана способны соединяться друг с другом с образованием многочисленных полимерных форм, простейшей из которых является диборан B_2H_6 .

Большинство боранов на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты. Это позволяет использовать их в качестве ракетного топлива.

В виде простых веществ алюминий, галлий, индий и таллий являются легкоплавкими серебристо-белыми металлами.

Бор является кристаллическим твердым веществом черного цвета с атомной кристаллической решеткой. Обладает полупроводниковыми свойствами. Бор способен активно поглощать нейтроны, поэтому его широко используют в ядерной энергетике как замедлитель ядерных процессов.

Из всех известных веществ галлий имеет самый большой температурный интервал жидкого состояния: $30-2247^\circ C$.

Это позволяет использовать его в качестве жидкости в термометрах, предназначенных для измерения высоких температур.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЭЛЕМЕНТОВ IIIA-ГРУППЫ

Бор является эссенциальным элементом для некоторых растений. Считают, что он предохраняет от избытка образования в них полифенольных соединений. Однако механизм действия бора в растениях достоверно неизвестен. Нет также достоверных данных о необходимости бора для организма человека. Большинство исследователей считают, что он является примесным элементом.

В медицине используют борную кислоту и тетраборат натрия в качестве мягких антисептических средств для наружного применения.

Алюминий, как и бор, также является примесным элементом для организма человека. Алюминий с возрастом может накапливаться в головном мозге человека, особенно в сером веществе.

Некоторые специалисты считают, что болезнь Альцгеймера (тяжелая форма старческого слабоумия) связана именно с алюминиевым нейротоксикозом. Увеличение в крови пациента в ходе гемодиализа массовой концентрации алюминия до 0,18–0,50 г/см³ приводит к развитию диализной энцефалопатии, характеризующейся симптомами слабоумия.

Лекарственные средства, содержащие алюминий, применяются как наружно (алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ в качестве вяжущего средства для полосканий, промываний, спринцеваний и т. д.; ацетат алюминия $Al(CH_3COO)_3$ в составе жидкости Бурова), так и перорально (гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ для снижения кислотности желудочного сока).

Считается, что у большинства людей существуют механизмы, препятствующие всасыванию из кишечника избыточных количеств ионов Al^{3+} .

Галлий, индий и таллий являются не только примесными элементами для человеческого организма, но еще и токсичными. В связи с этим их соединения в медицинских целях не применяются. Одним из симптомов отравления таллием является выпадение волос (аллопеция).

АЛЮМИНИЙ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Алюминий — это металл, обладающий амфотерными свойствами. Он принадлежит к семейству *p*-элементов.

Среди всех элементов на Земле алюминий занимает 4-е место по распространенности атомов (уступает только O, H и Si) и 1-е место среди металлов. Мольная доля Al в земной коре составляет $\approx 5,5\%$.

В природе Al представлен только одним устойчивым нуклидом $^{27}_{13}\text{Al}$ и встречается лишь в связанном виде. Основная масса алюминия сосредоточена в *алюмосиликатах*, которые составляют основу большинства осадочных и горных пород. Из других соединений алюминия наибольшее промышленное значение имеют минералы *боксит* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и *криолит* (Na_3AlF_6). Встречается в небольших количествах кристаллическая модификация Al_2O_3 в виде минерала *корунда*. Окрашенные различными примесями кристаллы Al_2O_3 образуют драгоценные камни — *рубины* и *сапфиры*.

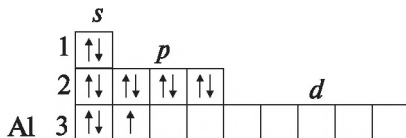
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Простое вещество алюминий — это легкоплавкий серебристо-белый металл ($t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$), легкий ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), мягкий, но механически прочный. Хорошо проводит электрический ток и теплоту (занимает 4-е место среди металлов по электропроводности). Алюминий пластичен, легко поддается механической обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку. Образует сплавы с другими металлами.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

В таблице Менделеева элемент Al имеет порядковый номер 13 и расположен в третьем периоде, IIIA-группе. Заряд ядра — +13,

вокруг ядра вращается 13 электронов. Графическая электронная формула выглядит так:

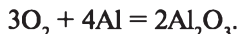


На внешнем слое у атома Al находится 3 электрона (2 спаренных и 1 неспаренный). Валентность 1 для Al нехарактерна, так как его электронная пара легко распаивается, поэтому во всех соединениях (кроме комплексных) Al трехвалентен.

В комплексных соединениях алюминий может проявлять валентность 6 или 4 (значительно реже). При этом дополнительные связи образуются по донорно-акцепторному механизму, причем алюминий выступает в роли акцептора электронной пары.

Как и все металлы, Al в соединениях с неметаллами проявляет только положительную степень окисления, величина которой равна +3. Таким образом, в реакциях он выступает в роли восстановителя и отдает другим атомам с внешнего слоя свои электроны.

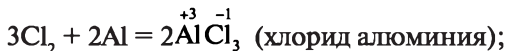
При взаимодействии с кислородом Al образует амфотерный оксид Al_2O_3 :



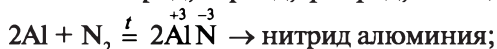
Эта реакция очень легко протекает уже при обычных условиях, в результате чего поверхность Al всегда покрыта тонкой и плотной оксидной пленкой, предохраняющей металл от коррозии и придающей ему химическую инертность.

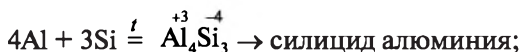
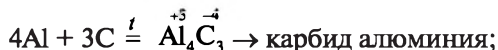
При нагревании Al горит в O_2 с образованием пламени, выделением большого количества теплоты. Температура реакционной среды может повышаться до 3000–3500 °C.

При нагревании с галогенами и серой Al образует соли соответствующих бескислородных кислот:



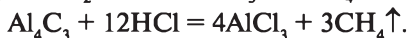
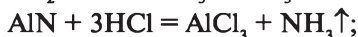
Взаимодействуя с N_2 , C, P, Si, алюминий при нагревании образует соответственно нитрид, карбид, фосфид, силицид:





Аналогичное соединение с водородом $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{-1}{\text{H}}_3$ (гидрид алюминия) получают обычно косвенным путем.

Данные бинарные соединения алюминия с неметаллами легко разлагаются H_2O и растворами кислот:



Из-за прочной оксидной пленки, которая всегда покрывает его поверхность, Al не реагирует с H_2O не только при обычных условиях, но и при нагревании. Однако если оксидную пленку удалить и не дать образовываться новой, то Al начнет медленно реагировать с H_2O уже при обычных условиях. Сделать это можно, например, опустив образец алюминия в раствор щелочи. При этом будут протекать следующие реакции:

вначале растворится оксидная пленка с поверхности металла:



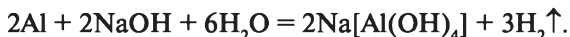
затем металл начнет взаимодействовать с H_2O :



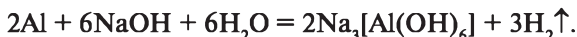
а в избытке щелочи гидроксид алюминия будет превращаться в растворимое комплексное соединение:



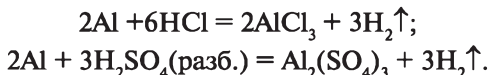
Сложив два последних уравнения (первое можно не учитывать, так как оно протекает только в начальный момент времени), получим суммарное уравнение:



В большом избытке щелочи может образоваться другое комплексное соединение алюминия:

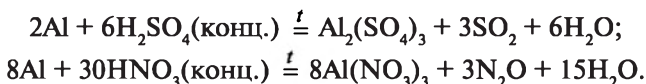


Алюминий может реагировать только с теми кислотами, которые удаляют его оксидную пленку, образуя растворимые в H_2O соли:

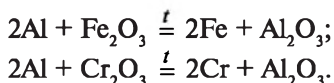


По этой причине со слабыми кислотами и H_3PO_4 Al не реагирует.

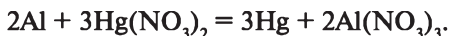
Концентрированная H_2SO_4 и HNO_3 при обычных условиях и на холоде на Al не действуют из-за эффекта пассивации, но при нагревании реакция возможна:



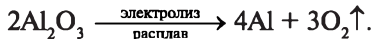
При нагревании Al может восстанавливать многие металлы из оксидов. Данные реакции используются в металлургии для получения некоторых металлов:



Алюминий может вытеснять из водных растворов солей менее активные металлы, но для этого необходимо избавиться от оксидной пленки, покрывающей его поверхность:



Получают Al в промышленности электролизом расплава оксида алюминия в криолите (криолит добавляют для уменьшения температуры плавления Al_2O_3 и увеличения электропроводности расплава):

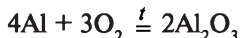


Это очень энергоемкий процесс, требующий больших затрат теплоты и электричества, поэтому заводы по производству алюминия обычно строят вблизи крупных электростанций.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Алюминий образует с O_2 амфотерный оксид Al_2O_3 . Это твердое вещество белого цвета ($t_{пл.} = 2050^\circ C$).

В лаборатории оксид алюминия получают взаимодействием Al с кислородом:

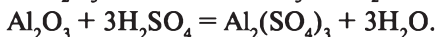
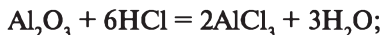


или разложением $\text{Al}(\text{OH})_3$:

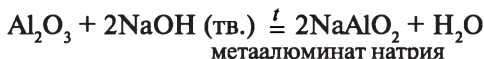


В промышленности оксид алюминия выделяют из руд (бокситов или нефелинов).

Оксид алюминия может реагировать как с кислотами, так и со щелочами. Взаимодействуя с растворами кислот, он проявляет свойства основных оксидов. При этом должны образовываться растворимые соли:



Взаимодействуя со щелочами Al_2O_3 , проявляет свойства кислотных оксидов:



(метаалюминаты получают при сплавлении Al_2O_3 с твердыми щелочами).

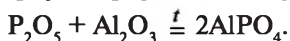
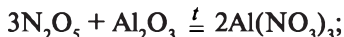
При взаимодействии с растворами щелочей образуются комплексные растворимые соединения различного состава $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Na}_2[\text{Al}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$. При написании их формул для удобства часто не указывают содержащуюся во внутренней координационной сфере H_2O :



В зависимости от избытка щелочи могут получаться и другие комплексные соединения:

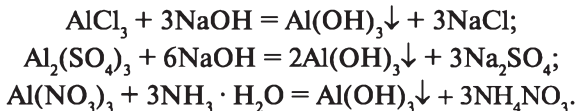


Кроме того, Al_2O_3 , как и типичные основные оксиды, при нагревании может реагировать с кислотными оксидами:



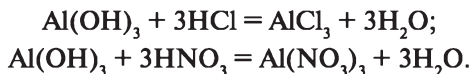
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Это амфотерный гидроксид. Он является белым твердым веществом. В H_2O не растворяется. Получают его действием щелочей или раствора аммиака на растворы солей алюминия:

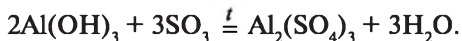


Щелочь не должна находиться в избытке, так как в противном случае образовавшийся осадок может раствориться, а избыток аммиака не приведет к образованию растворимой комплексной соли алюминия.

Гидроксид алюминия реагирует как с кислотами, так и со щелочами. При взаимодействии с растворами кислот должны получаться растворимые соли:



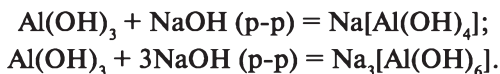
Кроме того, при нагревании $\text{Al}(\text{OH})_3$ может реагировать и с кислотными оксидами:



При сплавлении с твердыми щелочами $\text{Al}(\text{OH})_3$, как и оксид алюминия, образует метаалюминаты:



При взаимодействии с растворами щелочей в зависимости от их концентрации образуются комплексные растворимые соединения различного состава:

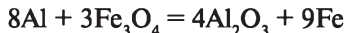


ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий в больших количествах применяют в промышленности. Объем его ежегодного производства достигает нескольких миллионов тонн. Значительное количество полученного алюминия используется для изготовления проводов линий электро-

передач, получения металлов методом алюмотермии, создания высоких температур с целью сваривания металлических изделий. В последнем случае используют смесь Al и Fe_3O_4 , называемую *термитом*.

При протекании реакции



выделяется много теплоты, температура повышается до 1700—1900 °С. Образующееся железо в таких условиях плавится, стекает на место стыка металлических изделий и сваривает их. Термит, в частности, широко применяют для сваривания рельсов при укладке железнодорожных путей.

Из алюминия изготавливают бытовую посуду, оборудование для пищевой промышленности. В больших количествах применяют сплавы алюминия с другими металлами. Они легкие, устойчивые к коррозии и обладают механической прочностью. Из них изготавливают корпуса самолетов, судов, различных машин.

В таблице Д. И. Менделеева d -элементы расположены в В-группах и присутствуют лишь в больших периодах. Все они являются металлами и проявляют только положительную степень окисления. Однако в отличие от металлов IА- и IIА-групп для d -элементов валентными являются не только электроны внешнего слоя, расположенные на s -подуровне, но и неспаренные электроны d -подуровня предвнешнего слоя. Благодаря этому они, как и p -элементы, в соединениях могут проявлять несколько значений валентности или степени окисления в зависимости от числа электронов, принимающих участие в образовании связей. С увеличением номера группы от I до VII количество возможных значений степени окисления атомов d -элементов в соединениях возрастает. Величина же высшей степени окисления при этом совпадает с номером группы, в которой d -элементы находятся в таблице Д. И. Менделеева.

Figure 1 shows a 4x16 grid representing a 2D lattice. The vertical axis is labeled 'V' and has values 1, 2, 3, 4. The horizontal axis is labeled 's' and has values 1 through 16. The grid contains arrows in some cells, representing a configuration. The arrows are: (1,1) up-down, (2,1) up-down, (2,2) up, (2,3) up-down, (2,4) up-down, (3,1) up-down, (3,2) up, (3,3) up-down, (3,4) up-down, (3,5) up, (3,6) up, (3,7) up, (4,1) up-down. The labels 'p', 'd', and 'f' are placed above the grid at positions (2,2), (3,7), and (3,15) respectively.

На внешнем слое его атома находятся 2 *s*-электрона, которые легко распариваются при возбуждении. За счет их V будет проявлять степень окисления +2, но у ванадия валентными будут и неспаренные электроны, расположенные на 3*d*-подуровне. С учетом их V может проявлять степень окисления +3, +4 и +5 (в зависимости от количества *d*-электронов, участвующих вместе с *s*-электронами в образовании связей).

Марганец находится в VIIB-группе:

Diagram illustrating the ground state configuration of the Mn atom (Manganese, atomic number 25). The configuration is shown in the following table:

Orbital Type	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
Electron Configuration	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓			

У его атомов на внешнем слое находятся 2 *s*-электрона. За счет их в возбужденном состоянии Mn может проявлять степень окисления +2. Кроме того, он может проявлять степень окисления +3, +4, +5, +6 и +7 (в зависимости от числа *d*-электронов, принимающих участие в образовании связей).

Элементы IV-группы, кроме степени окисления +1, могут проявлять и более высокие значения степени окисления: +2 (Cu) или +3 (Au). Из элементов VIIIB-группы максимальную степень окисления +8 могут проявлять только Fe, Ru и Os. У остальных она ниже, чем +8.

С повышением степени окисления *d*-элементов основные свойства их соединений уменьшаются, а кислотные свойства, наоборот, возрастают.

Соединения (оксиды, гидроксиды), в которых d -элементы находятся в своей низшей степени окисления (+1 или +2), как правило, обладают основными свойствами. Если степень окисления d -элемента в соединении (оксиде, гидроксиде) равна +3 или +4, то ему присущи амфотерные свойства. И наконец, соединения, в которых d -элементы проявляют свою высшую степень окисления (от +5 и выше), обладают кислотными свойствами.

Чем выше степень окисления *d*-элемента в соединении, тем в большей мере присущи ему окислительные свойства.

Характерной особенностью *d*-элементов является их сильно выраженная способность к образованию комплексных ионов. Многие соединения *d*-элементов имеют характерную окраску и проявляют (наряду с простыми веществами) каталитическую активность.

Простые вещества, которые образуют *d*-элементы, обладают более высокими температурами плавления и имеют большую плотность, чем металлы, образованные *s*-элементами. Это объясняется тем, что в образовании металлической связи у *d*-элементов принимают участие не только электроны внешнего слоя (один или два), но и неспаренные электроны с *d*-подуровня предвнешнего слоя. В результате металлическая связь становится более прочной.

Металлы, образованные *d*-элементами, являются лучшими проводниками электрического тока, чем щелочные и щелочно-земельные металлы. Особенно это характерно для тех металлов, атомы которых имеют только один внешний *s*-электрон и полузаполненный (Cr, Mo) или заполненный (Cu, Ag, Au) *d*-подуровень предвнешнего слоя.

ЖЕЛЕЗО

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Железо – это металл, принадлежащий к *d*-элементам. Он достаточно широко распространен на Земле. Мольная доля его атомов в земной коре равна $\approx 1,5\%$ (7-е место среди всех элементов и 4-е место среди металлов после Al, Na, Ca), а его массовая доля составляет $\approx 4,7\%$ (4-е место среди всех элементов и 2-е среди металлов, уступает только Al).

В природе элемент Fe представлен четырьмя устойчивыми нуклидами: $^{54}_{26}\text{Fe}$ (5,8 %), $^{56}_{26}\text{Fe}$ (91,7 %), $^{57}_{26}\text{Fe}$ (2,2 %), $^{58}_{26}\text{Fe}$ (0,3 %) – и встречается главным образом в связанном виде. (В скобках указаны мольные доли нуклидов железа.) В свободном (самородном) виде железо входит в состав метеоритов, упавших на Землю из Космоса.

Важнейшими природными минералами железа, имеющими промышленное значение, являются *магнетит*, или *магнитный железняк* Fe_3O_4 , *гематит*, или *красный железняк* Fe_2O_3 , *лимонит*, или *бурый железняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *сидерит*, или *шпатовый железняк* FeCO_3 , *пирит*, или *железный или серный колчедан* FeS_2 .

Железо может входить также в состав отдельных алюмосиликатов (различные виды слюд), его атомы присутствуют в растительных и животных организмах как составная часть некоторых ферментов, белков (например, гемоглобина).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Простое вещество железо – металл серебристого цвета, мягкий, легко поддающийся механической обработке. Это тяжелый металл ($\rho = 7,874 \text{ г/см}^3$), имеющий высокую температуру плавления ($t_{\text{пл.}} = 1535^\circ\text{C}$).

Чистое железо является довольно пластичным металлом. При нагревании легко поддается ковке и может принимать любые

формы, вытягивается в проволоку, прокатывается в тонкие пластины.

Железо образует две аллотропные модификации (α -Fe и γ -Fe), отличающиеся друг от друга строением кристаллической решетки.

До температуры 910 °С железо существует в виде α -модификации, которая при дальнейшем нагревании превращается в γ -модификацию, имеющую более плотную упаковку атомов.

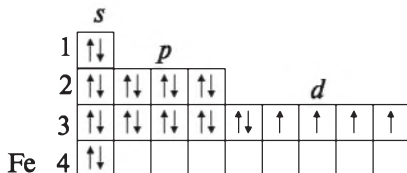
Чистое железо из-за мягкости практически не используют.

Для увеличения его твердости и придания особых физических, механических, а также химических качеств к Fe добавляют другие металлы и неметаллы, легко образующие с ним твердые растворы — сплавы, которые носят общее название *чугун* или *сталь* (в зависимости от своего состава).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА

В таблице Д. И. Менделеева элемент железо имеет порядковый номер 26 и находится в четвертом периоде, VIIIB-группе.

Заряд ядра атомов Fe равен +26, вокруг ядра вращается 26 электронов. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:



Так как железо относится к d -элементам, то для него валентными являются не только s -электроны внешнего слоя, но и незаполненные $3d$ -электроны предвнешнего слоя. В силу этого возможные значения валентности Fe в соединениях могут быть равны 2, 3, 4, 5 или 6. Чаще всего при образовании связей по обменному механизму Fe проявляет валентность 2 или 3. Соединения, в которых железо по обменному механизму образует 4, 6 и особенно 5 связей, являются немногочисленными и малоустойчивыми.

Как и все металлы, при взаимодействии с неметаллами Fe выступает в роли восстановителя и проявляет только положительную степень окисления: чаще всего +2 или +3, значительно реже +4, +6 и особенно +5.

Соединения, в которых железо проявляет степень окисления +4, +6 или +5, обладают сильными окислительными свойствами

и легко восстанавливаются до соединений, где степень окисления Fe равна +3.

Соединения железа со степенью окисления +2, наоборот, обладают восстановительными свойствами и уже на воздухе медленно окисляются до Fe^{+3} . В связи с этим длительное время они могут существовать только в инертной среде.

Наиболее устойчивыми являются вещества, в которых степень окисления железа равна +3. Это объясняется образованием энергетически выгодной электронной конфигурации ионов Fe^{3+} , в которой 3d-подуровень становится наполовину заполненным за счет распаривания своей электронной пары (рис. 22).

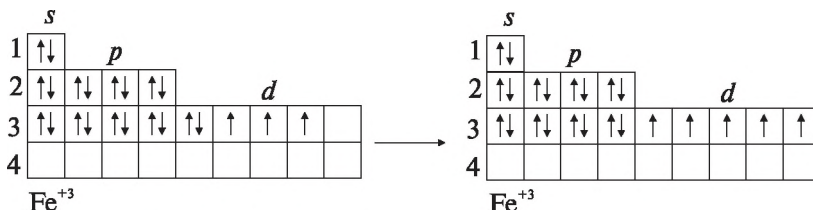


Рис. 22. Схема образования устойчивой электронной конфигурации иона Fe^{3+}

Ион Fe^{3+} имеет на 3d-подуровне 5 неспаренных электронов, способных участвовать в образовании химических связей, поэтому сильными окислителями он максимально может быть окислен до Fe^{+8} .

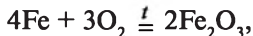
В водном растворе могут присутствовать только простые ионы Fe^{2+} или Fe^{3+} . Атомы железа с более высокой степенью окисления входят в состав сложных ионов.

Для ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} характерна высокая склонность к комплексообразованию за счет формирования ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. Чаще всего в таких комплексных ионах ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) железо образует шесть связей, выступая в роли акцептора электронной пары.

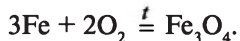
В химическом плане железо является металлом средней активности. При взаимодействии со слабыми окислителями образуются производные двухвалентного железа (со степенью окисления +2), а сильные окислители окисляют его до +3.

Химическая активность железа сильно зависит от степени его чистоты, дисперсности, присутствия влаги и кислорода. При хранении на воздухе (в отсутствие влаги) оно покрывается плотной оксидной пленкой. При нагревании ($t > 200^\circ\text{C}$) скорость реакции

существенно ускоряется. В зависимости от условий образуется или оксид Fe_2O_3 (при сгорании на воздухе при $t < 570^\circ\text{C}$):

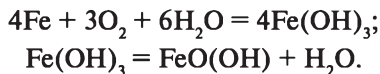


или смешанный оксид Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), называемый *железной окалиной* (сгорание в атмосфере кислорода при $t > 570^\circ\text{C}$):

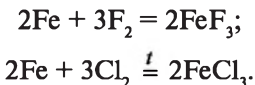


Оксид железа Fe_3O_4 часто рассматривают как соль $\text{Fe}^{+2}(\text{FeO}_2)^{+3}_2$ железной кислоты HFeO_2 .

При хранении в присутствии влаги железо (особенно содержащее примеси менее активных металлов) интенсивно подвергается электрохимической коррозии. Этот процесс можно упрощенно представить следующим образом:

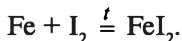


При взаимодействии с галогенами железо образует соли соответствующих бескислородных кислот. Фтор и хлор (как сильные окислители) окисляют железо до +3:

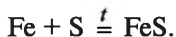


Бром в зависимости от условий проведения реакции окисляет железо как до +2, так и до +3.

При взаимодействии с I_2 (как более слабым окислителем) железо окисляется только до +2:

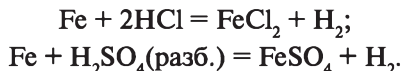


При нагревании с серой образуется сульфид железа(II):

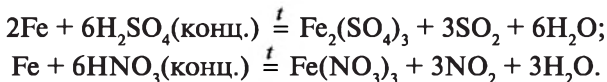


В расплавленном состоянии железо реагирует с углеродом, фосфором, кремнием, бором, азотом, образуя соединения нестехиометрического состава (например, цементит Fe_3C), которые можно рассматривать как сплавы.

Как и все металлы, железо реагирует с растворами кислот. Кислоты, у которых в роли окислителя выступают ионы H^+ , окисляют железо до +2 и выделяют при этом H_2 :

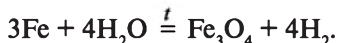


Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 на холоде и при обычных условиях на железо не действуют из-за эффекта пассивации, но при нагревании реакция становится возможной (железо при этом окисляется до Fe^{3+}):

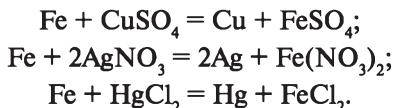


При этом чем более концентрированной является кислота, тем выше температура реакции. Например, чистая 100%-ная H_2SO_4 не взаимодействует с железом вплоть до температуры кипения ($\sim 300^\circ\text{C}$).

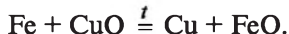
При нагревании железо реагирует с H_2O :



Железо вытесняет из водных растворов солей менее активные металлы, окисляясь при этом, как правило, до Fe^{2+} :

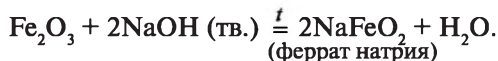


При нагревании железо может восстанавливать из оксидов те металлы, которые обладают меньшим, чем Fe, сродством к кислороду:

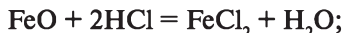


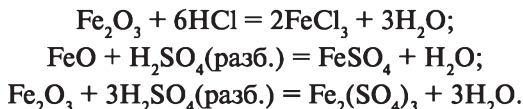
ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Железо образует с O_2 два оксида: FeO (черного цвета) и Fe_2O_3 (красно-коричневого цвета). Первый является основным оксидом (его получают обычно косвенным путем), а второй обладает слабо выраженными амфотерными свойствами:

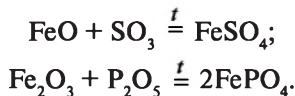


Как и все основные оксиды, FeO и Fe_2O_3 взаимодействуют с растворами кислот, образуя растворимые соли:

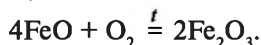




При нагревании оксиды железа взаимодействуют с кислотными оксидами:



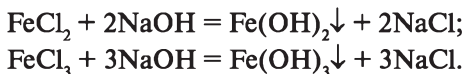
Оксид железа(II) при нагревании в присутствии O_2 легко переходит в оксид железа(III):



С водой оксиды железа не реагируют.

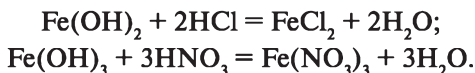
ГИДРОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Железо образует два гидроксида: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (твердое вещество белого цвета) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (твердое вещество красно-бурого цвета). Последний обладает слабо выраженными амфотерными свойствами. Гидроксиды железа в H_2O не растворяются и получаются действием щелочей на растворы солей железа:

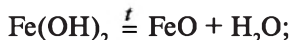


Свежеосажденный гидроксид железа(III) быстро превращается в гидрат оксида железа(III) переменного состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Если $n = 1$, то образующийся гидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ часто записывают в виде $\text{FeO}(\text{OH})$ и называют метагидроксид железа(III). В учебных пособиях при написании уравнений химических реакций с участием гидроксида железа(III), как правило, используют формулу $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

1. Как и все основания, гидроксиды железа реагируют с кислотами, образуя соли (они должны быть растворимы, иначе реакция до конца не пойдет):

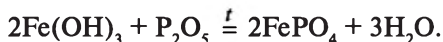
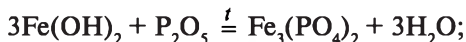


2. При нагревании гидроксиды железа разлагаются, образуя соответствующие оксиды:

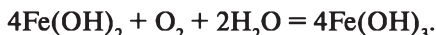




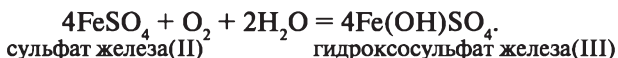
3. При прокаливании гидроксиды железа могут реагировать с кислотными оксидами, образуя соли:



Гидроксид железа(II) обладает, как и все другие соединения двухвалентного железа, восстановительными свойствами и в присутствии O_2 и H_2O с течением времени окисляется в гидроксид железа(III):



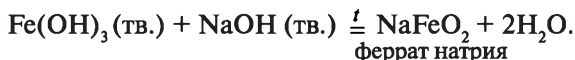
Аналогичным свойством обладают и соли двухвалентного железа, т. е. в присутствии O_2 и H_2O они окисляются до соединения, в котором степень окисления Fe равна +3:



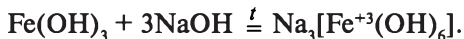
Соединения двухвалентного Fe могут окисляться и многими другими окислителями, например:



Амфотерные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно подтвердить следующей реакцией:



При взаимодействии с горячими концентрированными растворами щелочей образуется растворимое комплексное соединение:



С разбавленными растворами щелочей гидроксид железа(III) не взаимодействует.

Соединения железа со степенью окисления +3 обладают окислительными свойствами. Они характерны для растворов его солей:



Гидроксид железа(III) в роли окислителя может выступать только при высокой температуре.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ Fe^{2+} и Fe^{3+}

Катион Fe^{3+} в растворе легко обнаруживается с помощью бесцветного раствора роданида калия KSCN или роданида аммония NH_4SCN . Бесцветные ионы SCN^- , соединяясь с ионами Fe^{3+} , образуют соединение кроваво-красного цвета — роданид железа(III):

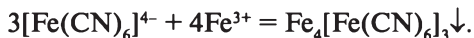


При взаимодействии роданидов с ионами Fe^{2+} раствор остается бесцветным.

Для обнаружения катионов Fe^{3+} также применяют и комплексное соединение — желтую кровяную соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В растворе она диссоциирует на ионы:



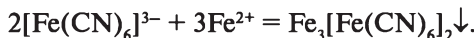
При взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с катионами Fe^{3+} образуется темно-синий осадок — берлинская лазурь:



Для обнаружения катионов Fe^{2+} применяется красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В растворе она диссоциирует:



При взаимодействии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с катионами Fe^{2+} образуется темно-синий осадок — турнбулева синь:



Эти реакции позволяют обнаружить присутствие ионов железа в водных растворах.

При избытке реактива в осадок могут выпадать двойные соли:



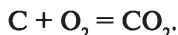
и



ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ПРОИЗВОДСТВА ЧУГУНА И СТАЛИ

Получение железа из руд, главными из которых являются магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 и бурый железняк

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, основано на восстановлении его из оксидов с помощью угля или CO . При этом получается не чистое железо, а сплав с углеродом и другими примесями (Si , Mn , S , P). Этот сплав называется *чугуном*. Выплавка чугуна производится в специальных печах, называемых домнами (рис. 23). Домны загружаются коксом, рудой, флюсом (чаще всего CaCO_3), которые расположены в ней чередующимися слоями. Снизу домны через специальные отверстия в нее поступает горячий воздух, обогащенный кислородом. Часть кокса в результате этого сгорает с выделением большого количества теплоты:



Нагретый до высокой температуры CO_2 поднимается в верхние слои и взаимодействует с раскаленным коксом, превращаясь в оксид углерода(II):

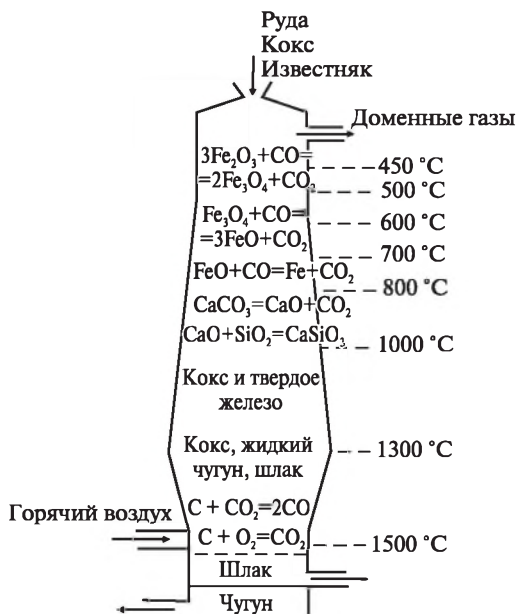
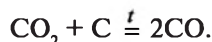
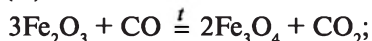
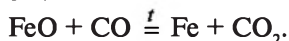
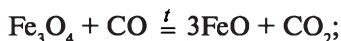


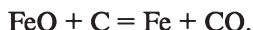
Рис. 23. Схема химических реакций, протекающих в различных частях доменной печи

Оксид углерода(II) постепенно восстанавливает оксиды железа:

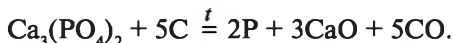
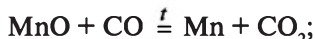
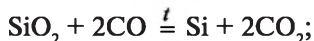
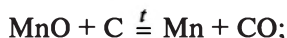
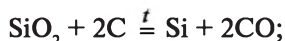




Наряду с CO при высоких температурах в процессе восстановления принимает участие и углерод:



Одновременно с восстановлением железа частично восстанавливаются Si, Mn, P из их соединений, содержащихся в руде в виде примесей:

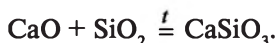


Восстановленное железо вместе с примесями постепенно опускается вниз домны и образует жидкий сплав вместе с C, Si, Mn, P и другими восстановленными примесями. Следует отметить, что температура плавления железа, содержащего эти примеси, на несколько сот градусов ниже температуры плавления чистого железа.

Пустая порода, содержащаяся в руде, состоит главным образом из SiO₂ и алюмосиликатов. Эти вещества обычно тугоплавкие. Чтобы перевести их в легкоплавкие соединения, в домну добавляют флюс (CaCO₃), который разлагается:



Образующийся CaO при взаимодействии с SiO₂ и алюмосиликатами дает легкоплавкие шлаки:



Жидкие чугун и шлак накапливаются внизу домны, причем шлак, как более легкий, собирается вверх, предохраняя чугун от действия кислорода и не давая окисляться железу.

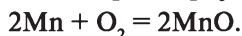
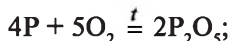
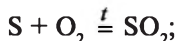
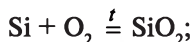
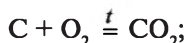
Выплавленный в домне чугун содержит до 93 % железа, до 4,5 % углерода, 0,5–2 % кремния, до 3 % марганца и другие примеси (P, S). Все эти примеси (особенно углерод) придают чугуну хрупкость, в результате чего он не поддается ковке или прокату.

Различают два вида чугуна: *серый* и *белый*. В сером чугуне Fe и C при охлаждении расплава кристаллизуются в разных кристаллических решетках. Серый чугун содержит мельчайшие кристаллики графита. В белом чугуне Fe и C кристаллизуются из расплава в одной кристаллической решетке, образуя совместное соединение: цементит (Fe_3C).

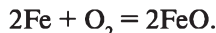
Значительная часть чугуна в дальнейшем используется для получения стали.

Сталь также представляет собой сплав Fe с углеродом, но в отличие от чугуна содержание углерода в стали не превышает 1,5 %. Значительно меньше содержится в стали и других примесей (Si, Mn, S, P).

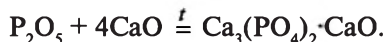
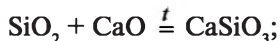
Удаление примесей из чугуна производится при высоких температурах в присутствии O_2 , который их легко окисляет:



При этом незначительно окисляется и железо:



Эти реакции протекают в расплавленном чугуне. Легколетучие соединения (CO_2 , SO_2) удаляются в виде газов, а другие — в виде легкоплавких шлаков (для чего в расплавленный чугун добавляют CaCO_3 или известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Расплавленные шлаки собираются сверху над жидкой сталью и затем удаляются. Сталь в отличие от чугуна легко поддается ковке и прокату. Для улучшения эксплуатационных характеристик стали при ее получении в расплав добавляют специальные легирующие добавки других металлов (Co, Ni, V, Cr, W и др.), которые придают стали определенные свойства. Сплавы железа имеют исключительно большое значение в народном хозяйстве.

МАРГАНЕЦ

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Марганец (Mn) принадлежит к семейству *d*-элементов и достаточно широко распространен на Земле. Мольная доля его атомов в земной коре составляет $\approx 0,03\%$. Он представлен только одним нуклидом $^{55}_{25}\text{Mn}$ и в природе встречается лишь в связанном виде. В небольших количествах марганец содержат многие горные породы. Вместе с тем существуют и скопления соединений марганца, пригодные для промышленной переработки. Они представлены главным образом кислородными соединениями, важнейшими из которых являются следующие минералы: *пиролюзит* MnO_2 ; *браунит* Mn_2O_3 ; *гаусманит* Mn_3O_4 ; *манганит* $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

Простое вещество марганец – это тяжелый ($\rho = 7,4 \text{ г/см}^3$), тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 1244^\circ\text{C}$) металл серебристо-белого цвета с красноватым оттенком и слабым металлическим блеском.

На воздухе компактный марганец покрывается тонкой, но прочной оксидной пленкой, которая предохраняет его от дальнейшего окисления даже при нагревании.

Марганец является твердым металлом и в связи с этим его часто добавляют в различные сплавы для придания им прочности, устойчивости к истиранию.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

В таблице Д.И. Менделеева элемент Mn находится в четвертом периоде, VIIВ-группе. Его порядковый номер 25. Заряд ядра ато-

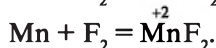
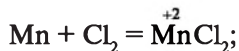
ма равен +25. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:

	<i>s</i>		<i>p</i>				<i>d</i>					<i>f</i>					
1	↑↓																
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓													
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑								
Mn 4	↑↓																

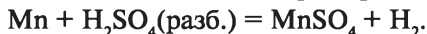
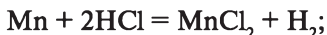
Марганец принадлежит к семейству *d*-элементов, поэтому в образовании связей могут принимать участие не только 2*s*-электроны, но и неспаренные электроны, расположенные на 3*d*-подуровне предвнешнего слоя.

Будучи металлом, Mn в соединениях с неметаллами проявляет только положительную степень окисления. За счет электронов внешнего слоя его степень окисления может быть равна +2. Однако если в образовании связей принимают участие и 3*d*-электроны предвнешнего слоя, то Mn в соединениях проявляет степень окисления +3, +4, +5 (мало характерна), +6 или +7 (в зависимости от числа отданных 3*d*-электронов).

Марганец при нагревании энергично взаимодействует с галогенами, образуя соли соответствующих бескислородных кислот:



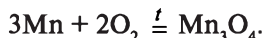
Реагирует с растворами кислот:



Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 окисляют марганец только при нагревании:



При сжигании в кислороде получается смешанный оксид Mn_3O_4 ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$)



Кроме того, марганец образует с кислородом и ряд других оксидов: $\overset{+2}{\text{MnO}}$; $\overset{+3}{\text{Mn}_2\text{O}_3}$; $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$; $\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7}$.

С увеличением степени окисления Mn кислотные свойства этих оксидов и соответствующих им гидроксидов возрастают, а основные уменьшаются.

Оксид марганца(II) является основным, Mn_2O_3 и MnO_2 обладают амфотерными свойствами, а Mn_2O_7 принадлежит к кислотным оксидам. Ему соответствует *марганцовая кислота* $HMnO_4$. Она образуется при растворении Mn_2O_7 в H_2O :

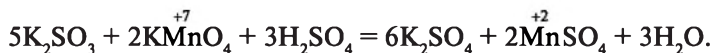


В чистом виде марганцовая кислота не может быть получена и существует только в разбавленных водных растворах (вплоть до $w(HMnO_4) = 20\%$). Это сильная кислота, в водном растворе она полностью распадается на ионы. Соли этой кислоты называются *перманганатами*.

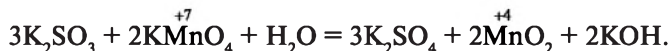
Известна еще *марганцовистая кислота* $H_2MnO_4^{+6}$, но ни она, ни соответствующий ей кислотный оксид MnO_3^{+6} в чистом виде выделить не удастся. Получены лишь некоторые соли этой кислоты, которые называются *манганатами* (K_2MnO_4).

Соединения марганца, в которых он проявляет степень окисления +4 и выше, обладают окислительными свойствами. Особенно сильно они выражены для тех веществ, в которых марганец проявляет свою высшую степень окисления +7. Наиболее известным таким соединением марганца (имеющим практическое значение) является $KMnO_4$, соль марганцовой кислоты — перманганат калия.

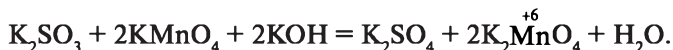
Сильнее всего окислительные свойства $KMnO_4$ проявляются в кислой среде, при этом марганец понижает свою степень окисления до +2:



Если аналогичную реакцию проводить в нейтральной среде, то марганец восстанавливается до +4 с образованием MnO_2 :



В сильнощелочной среде марганец восстанавливается до +6, при этом образуется соль марганцовистой кислоты K_2MnO_4 :



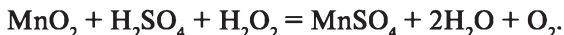
Следует подчеркнуть, что манганат калия в растворе со временем распадается вследствие протекания реакции гидролиза:



В сильнощелочной среде гидролиз K_2MnO_4 и ее последующий распад значительно замедляются.

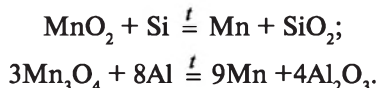
Марганец получают либо электролизом раствора MnSO_4 , либо восстановлением из его оксидов кремнием или алюминием.

При электролитическом методе руду восстанавливают до соединения марганца со степенью окисления +2 и переводят его в раствор:



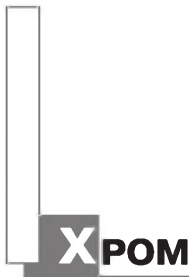
Получившийся раствор затем подвергают электролизу, в ходе которого марганец оседает на катоде. В результате образуется металл с высокой степенью чистоты.

В результате восстановления марганца из оксидов с помощью Si или Al получается менее чистый металл:



ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец применяется главным образом в производстве легированных сталей, в которых его содержание может достигать до 15 %. Такие стали обладают высокой твердостью и прочностью. Из них изготавливают рабочие части дробильных машин, шаровых мельниц, железнодорожные рельсы. Кроме того, марганец входит в состав ряда других сплавов (например, на основе Mg, Al, Ni и др.), повышая их стойкость против коррозии.



НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Хром относится к семейству *d*-элементов. Мольная доля его атомов в земной коре составляет $\approx 6 \cdot 10^{-3}\%$. Он представлен четырьмя нуклидами и в природе существует только в связанном виде. Основными минералами хрома являются: *хромистый железняк* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), *хромовая охра* Cr_2O_3 и *желтый хром*, или *крокоит* PbCrO_4 .

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

Простое вещество хром — это серовато-белый блестящий тяжелый ($\rho = 7,2 \text{ г/см}^3$) металл, обладающий высокой температурой плавления ($\approx 1875^\circ\text{C}$). Очень чистый металл, поддается механической обработке, но в присутствии небольших количеств примесей (например, углерода) становится хрупким и чрезвычайно твердым. При обычных условиях хром достаточно устойчив к воздействию кислорода и практически не подвергается электрохимической коррозии. Эти свойства хрома находят широкое применение в металлургической промышленности, где его используют как добавку при выработке специальных сортов стали.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА

В таблице Д. И. Менделеева элемент Cr находится в четвертом периоде, VIВ-группе. Порядковый номер 24. Заряд ядра равен +24. Графическая электронная формула выглядит следующим образом:

266

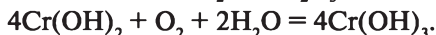
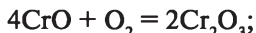
Концентрированная H_2SO_4 и HNO_3 при обычных условиях и на холоде на хром не действуют из-за эффекта пассивации, но при нагревании реакция становится возможной, причем хром окисляется до +3:



Хром образует с кислородом три оксида: CrO , Cr_2O_3 и CrO_3 . Из них Cr_2O_3 и CrO можно получить прямым путем, а CrO_3 синтезируют только косвенным.

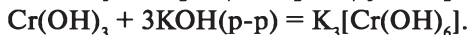
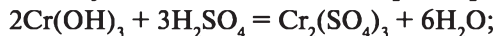
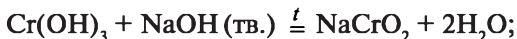
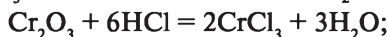
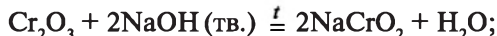
С увеличением степени окисления хрома основные свойства его оксидов и соответствующих им гидроксидов уменьшаются, а их кислотные свойства возрастают.

Оксид хрома(II) CrO и соответствующий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ обладают основными свойствами. Они неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха уже при обычных условиях:

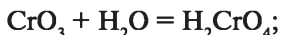


Аналогичным образом ведут себя и соли двухвалентного хрома.

Оксид хрома(III) и соответствующий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладают амфотерными свойствами:



Оксид хрома(VI) CrO_3 является кислотным и при взаимодействии с H_2O образует смесь *хромовой* и *дихромовой кислот*:

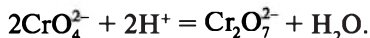


Эти кислоты могут существовать только в разбавленных водных растворах. В чистом виде их выделить не удастся, так как они тут же распадаются на CrO_3 и H_2O .

Соли хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот являются устойчивыми как в растворах, так и в индивидуальном состоянии. Они называются *хроматами* и *дихроматами* соответственно.

Почти все хроматы имеют желтую окраску.

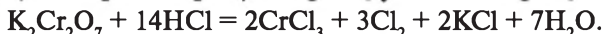
В кислой среде хроматы превращаются в дихроматы вследствие протекания реакции



Окраска раствора при этом изменяется на оранжевую. При добавлении к раствору дихромата щелочи наблюдается обратный процесс: образование хромата.

Оксид хрома(VI), а также хроматы и дихроматы обладают хорошо выраженными окислительными свойствами.

Наиболее сильно они проявляются в кислой среде, когда в растворе присутствуют дихромат-ионы:

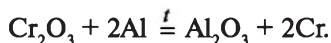
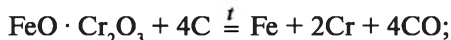


В последнем случае соляная кислота одновременно выступает в роли восстановителя и создает в растворе кислую среду.

Наиболее известными соединениями дихромовой кислоты являются дихромат калия (*хромпик*) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМА

В промышленности хром получают методами пирометаллургии:



Металлический хром используется для хромирования (нанесения защитных покрытий), а также в качестве одного из важнейших компонентов легированных сталей. При этом хром повышает их коррозионную устойчивость как в водных средах при обычной температуре, так и в газах при нагревании.

В кожевенной и текстильной промышленности применяются *хромокалиевые квасцы* $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и *дихромат натрия* $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ используются в качестве окислителей при производстве многих органических соединений.

В лабораториях смесь концентрированной H_2SO_4 с водным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ под названием «*хромовой смеси*» применяется для мытья стеклянной посуды.



НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Медь относится к семейству *d*-элементов и является полублагородным металлом. Мольная доля ее атомов в земной коре составляет $\approx 2,8 \cdot 10^{-3} \%$ (26-е место по распространенности среди всех элементов и 16-е среди металлов).

Медь представлена в природе двумя устойчивыми нуклидами — ^{63}Cu и ^{65}Cu и встречается как в свободном виде (самородная медь), так и в связанном.

Основными ее минералами, имеющими промышленное значение, являются *халькопирит*, или *медный колчедан* CuFeS_2 , *халькозин*, или *медный блеск* Cu_2S , *куприт* Cu_2O , *малахит* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

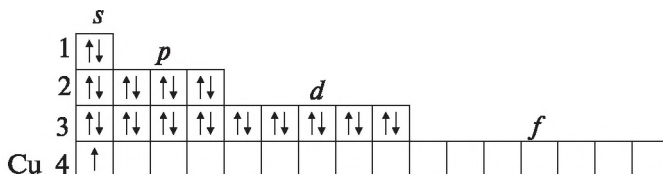
Простое вещество медь — это металл красно-желтого цвета, легко поддающийся механической обработке. Обладает хорошей тепло- и электропроводностью (2-е место среди металлов), имеет плотность, равную $8,9 \text{ г/см}^3$, температуру плавления — 1083°C . Таким образом, медь относится к тяжелым тугоплавким металлам.

Чистая медь не используется как конструкционный материал из-за своей малой твердости, но широко применяется в сплавах с другими металлами. Так, уже в древние времена в виде бронзы (сплав Cu и Sn) она служила для изготовления оружия, инструментов и посуды (бронзовый век).

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

В таблице Д.И. Менделеева элемент медь находится в четвертом периоде IV-группе. Порядковый номер 29, заряд ядра ее атомов равен +29.

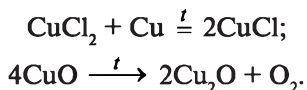
У меди наблюдается проскок электрона с 4s-подуровня на 3d-подуровень, поэтому ее графическая электронная формула выглядит следующим образом:



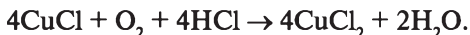
Как и все металлы, медь в соединениях с неметаллами проявляет только положительную степень окисления, которая может принимать значение +1, +2 или +3.

Степень окисления +3 для меди является наименее характерной. Такие ее соединения немногочисленны и, как правило, неустойчивы. Практическое значение имеют соединения меди, в которых она проявляет степень окисления +1 или +2. К тому же степень окисления +2 для Cu является более устойчивой, чем +1, и реализуется в химических реакциях с участием простого вещества меди в подавляющем большинстве случаев.

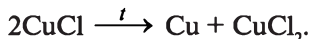
Соединения, в которых медь проявляет степень окисления +1, чаще всего реализуются в результате вторичных реакций восстановления или разложения соединений меди(II):



Данные вещества, как правило, являются труднорастворимыми, обладают восстановительными свойствами. В водной среде постепенно окисляются кислородом воздуха:



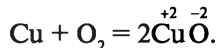
При нагревании диспропорционируют



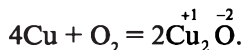
Медь является химически неактивным металлом и при обычной температуре не подвергается воздействию кислорода воздуха, который не содержит водяных паров. Однако во влажной атмосфере и в присутствии CO_2 поверхность металла постепенно покрывается зеленоватой пленкой основного карбоната вследствие протекания электрохимической коррозии. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



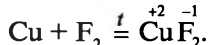
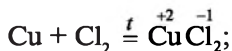
При нагревании Cu на воздухе до 400 °С образуется оксид меди(II):



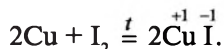
В случае недостатка кислорода или при более высокой температуре (до 800 °С) может получаться оксид меди(I):



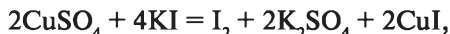
С азотом, углеродом, фосфором, водородом и кремнием медь не реагирует. Лучше всего из простых веществ она взаимодействует с галогенами, образуя галогениды меди(II):



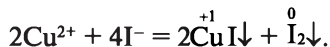
Исключение составляют реакция Cu с I₂, в ходе которой образуется йодид меди(I):



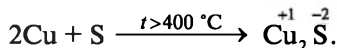
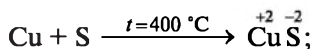
Следует подчеркнуть, что йодид меди(II) не удастся получить даже при обычных условиях с помощью реакций ионного обмена:



так как ионы Cu²⁺ окисляют ионы I⁻:

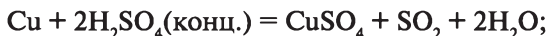


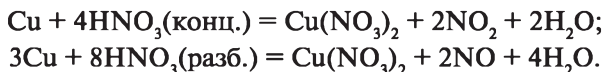
Нагревание меди с серой в зависимости от условий приводит к образованию сульфида меди(II) или сульфида меди(I):



С водой Cu не реагирует ни при обычных условиях, ни при нагревании.

Водные растворы кислот, у которых в роли окислителя выступают ионы H⁺ (образующиеся при диссоциации их молекул), медь не растворяют, но концентрированная H₂SO₄, а также азотная кислота активно реагируют с ней:



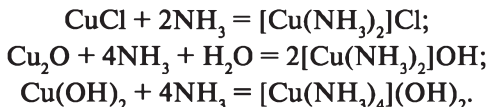


Медь вытесняет менее активные металлы из водных растворов солей:



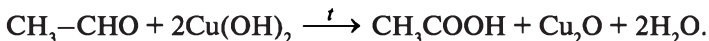
Ионы меди обладают хорошей комплексообразующей способностью и образуют хорошо растворимые устойчивые комплексные соединения, причем для ионов Cu^+ координационное число в них, как правило, равно 2, а для Cu^{2+} — четырем.

Это свойство используется для перевода труднорастворимых соединений меди в растворимые. Например, при добавлении к ним раствора аммиака:

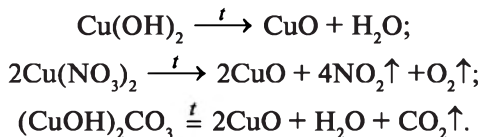


Медь образует два вида оксидов Cu_2O и CuO , которые обладают основными свойствами.

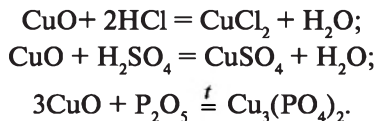
Оксид меди(I) является твердым веществом красного цвета. В лабораторных условиях его удобно получать при слабом нагревании свежееобразованного осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с органическими соединениями, содержащими в своем составе альдегидную группу:



Оксид меди(II) является твердым веществом черного цвета. Образуется при прокаливании гидроксида меди(II), нитрата меди(II), и малахита:

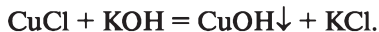


Он проявляет типичные свойства основных оксидов:



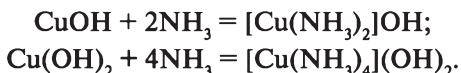
Гидроксид меди(I) является неустойчивым веществом и уже при обычных условиях разлагается на оксид и H_2O , поэтому его

можно получить действием щелочей на охлажденные растворы солей меди(I):



Гидроксид меди(II) является более устойчивым соединением и разлагается только при нагревании.

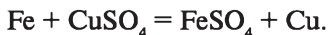
Оба гидроксида меди растворяются в водных растворах аммиака с образованием комплексных соединений:



ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИ

В промышленности медь чаще всего получают пирометаллургическим методом из сульфидных руд, которые предварительно обогащают с помощью флотации, а затем подвергают обжигу.

Применяется также и гидрометаллургический способ. В этом случае медные руды переводят в раствор с помощью NH_3 или H_2SO_4 , из которого медь выделяют электролизом или вытесняют железом:



Медь в больших количествах используется для изготовления электрических проводов и кабелей.

Разнообразное применение находят различные сплавы на основе меди: латунь, бронза, мельхиор.

ЦИНК

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Цинк — это металл, принадлежащий к семейству *d*-элементов.

В природе представлен пятью устойчивыми изотопами и встречается только в связанном виде. Основными соединениями цинка, имеющими промышленное значение, являются *цинковая обманка* ZnS , *галмей* $ZnCO_3$, *цинкит* ZnO . Массовая доля цинка в земной коре составляет $\approx 8,3 \cdot 10^{-3} \%$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА

Простое вещество цинк — это голубовато-белый металл, обладающий сильным металлическим блеском. Температура плавления — $419^\circ C$, плотность — $7,13 \text{ г/см}^3$. Таким образом, Zn является легкоплавким, тяжелым металлом. При обычных условиях он хрупок, не поддается механической обработке, способен превращаться в порошок при достаточно сильном воздействии. Некоторую пластичность приобретает только при нагревании в определенном интервале температур ($\approx 100\text{--}150^\circ C$).

Блестящая поверхность цинка на воздухе быстро тускнеет вследствие взаимодействия с кислородом. Образующийся тонкий и плотный слой оксида предохраняет металл от дальнейшего окисления и электрохимической коррозии. Благодаря этому покрытия из цинка часто используются для защиты металлических изделий.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА

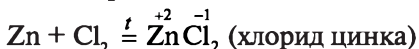
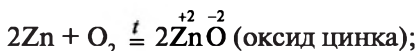
В таблице Д. И. Менделеева элемент Zn имеет порядковый номер 30 и расположен в четвертом периоде, IIВ-группе. Заряд ядра

равен +30, вокруг ядра вращается 30 электронов. Графическая электронная формула его атомов выглядит следующим образом:

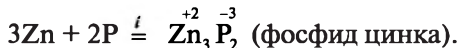
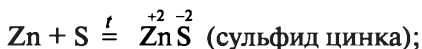
	<i>s</i>		<i>p</i>				<i>d</i>					<i>f</i>					
1	↑↓																
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓													
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
³⁰ Zn 4	↑↓																

Валентными электронами для цинка являются только те, которые расположены на *s*-подуровне его внешнего слоя, так как предвнешний (третий) энергетический уровень полностью заполнен. В связи с этим Zn всегда проявляет степень окисления +2.

Цинк относится к металлам средней активности и при нагревании реагирует со многими неметаллами, образуя бинарные соединения:

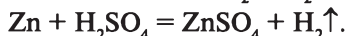
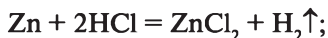


(реакция с галогенами протекает в присутствии воды);



С углеродом, кремнием, азотом и водородом цинк не взаимодействует.

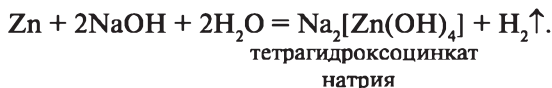
Цинк активно реагирует с растворами кислот (если при этом образуются растворимые соли):



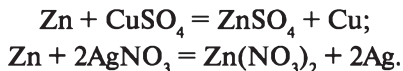
Данные реакции часто используют в лабораторной практике для получения водорода.

С водой ни при обычных условиях, ни при нагревании Zn не взаимодействует из-за прочной оксидной пленки, образующейся на его поверхности.

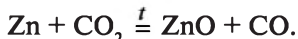
Однако в щелочной среде реакция возможна, так как оксидная пленка превращается в растворимое комплексное соединение:



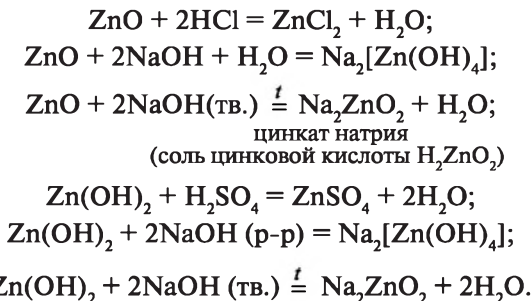
Цинк вытесняет из водных растворов солей менее активные металлы:



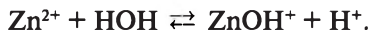
При нагревании Zn окисляется углекислым газом:



Оксид цинка(II) и гидроксид цинка(II) обладают хорошо выраженными амфотерными свойствами и взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами:



Растворимые соли цинка в водном растворе частично подвергаются гидролизу и имеют слабокислую среду, если образованы сильной кислотой:



ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

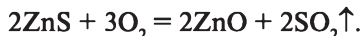
В промышленности цинк получают путем восстановления из оксида.

В качестве исходного природного сырья берут ZnCO_3 или ZnS .

Карбонат цинка переводят в оксид цинка с помощью прокаливания:



а сульфид цинка — обжигом в пламенных или муфельных печах:



Образовавшийся ZnO затем при нагревании подвергают воздействию углерода:



Цинк применяется для изготовления многих предметов домашнего обихода: ванн, ведер. Цинковые листы используются в качестве кровельного материала. Значительное количество Zn расходуется на получение гальванических элементов, а также в качестве защитных покрытий изделий из железа и других металлов.

В лабораторной практике Zn употребляется для получения H_2 .

Цинк входит в состав различных сплавов (латунь, бронза). Разнообразное применение находят его соединения. В качестве краски используются ZnS и ZnO (цинковые белила), как антисептики применяются ZnCl_2 и ZnSO_4 , для приготовления кожных мазей используют ZnO .

Серебро относится к семейству d -элементов и является благородным металлом. Массовая доля его атомов в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-6} \%$. В природе Ag представлен двумя устойчивыми нуклидами: ^{107}Ag и ^{109}Ag и встречается как в свободном виде (самородное серебро), так и в связанном. Основными соединениями серебра, имеющими промышленное значение, являются *аргентит*, или *серебряный блеск* Ag_2S , *пираргирит* Ag_3SbS_3 , *прусит* Ag_3AsS_3 .

Простое вещество серебро – это мягкий пластичный металл белого цвета с сильным металлическим блеском. Легко подвергается механической обработке. Температура плавления – 960 °С, плотность – 10,49 г/см³. Серебро занимает 1-е место среди металлов по электро- и теплопроводности.

В таблице Д. И. Менделеева элемент Ag находится в пятом периоде, IV-группе. Порядковый номер 47. Заряд ядра равен +47. Графическая электронная формула его атомов выглядит следующим образом:

Diagram illustrating the arrangement of nucleons in the ^{47}Ag nucleus, showing the filling of shells (s, p, d, f) and the resulting configuration.

	s	p	d	f
1	↑↓			
2	↑↓	↑↓		
3	↑↓	↑↓	↑↓	
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
5	↑			

^{47}Ag

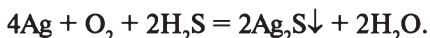
У серебра, как и у меди, наблюдается проскок электрона с s -подуровня внешнего слоя на d -подуровень предвнешнего электронного слоя.

В химических соединениях серебро проявляет положительную степень окисления, преимущественно +1. Более глубокое окисление его атомов до +2 и даже до +3 может быть достигнуто действием только таких сильных окислителей, как озон, персульфат аммония или газообразный фтор. Однако устойчивость данных соединений невелика.

Серебро является довольно инертным металлом. Не взаимодействует с кислородом воздуха (при отсутствии влаги) ни при обычных условиях, ни при нагревании. Его оксид Ag_2O обычно получают косвенным путем по реакции ионного обмена растворимой соли серебра со щелочью. При этом вместо нестойкого гидроксида серебра(I) в осадок выпадает оксид серебра(I):

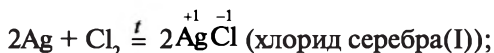


Однако во влажном воздухе, и особенно в присутствии сероводорода, серебро медленно окисляется уже при обычных условиях:

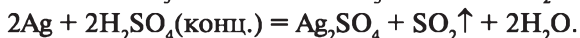
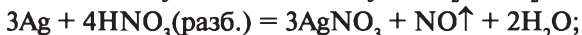
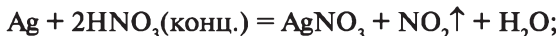


Протеканием данной реакции объясняется образование черного налета на изделиях из серебра в процессе их хранения.

При нагревании Ag взаимодействует с галогенами, серой, образуя соли соответствующих бескислородных кислот:

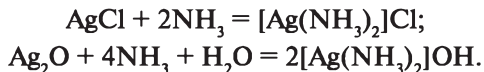


Вода и растворы кислот, проявляющие окислительные свойства за счет ионов H^+ , на серебро при обычных условиях и при нагревании, как правило, не действуют, но HNO_3 и концентрированная H_2SO_4 хорошо растворяют серебро:

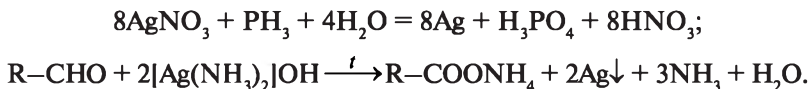


Большинство солей серебра в H_2O растворяются очень плохо. Исключение составляют AgNO_3 и AgF , а также соли карбоновых кислот: муравьиной, уксусной.

Нерастворимые соли серебра, а также его оксид Ag_2O можно перевести в растворенное состояние с помощью водного раствора NH_3 за счет реакции комплексообразования:



Растворы солей серебра, а также аммиачный раствор Ag_2O проявляют окислительные свойства:



Водные растворы солей серебра (даже сильно разбавленные) обладают выраженными дезинфицирующими свойствами.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЕБРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Серебро в промышленности получают в результате комплексной переработки полиметаллических руд, в ходе которой мельчайшие частицы самородного серебра, а также его нерастворимые соединения переводят в раствор с помощью комплексообразующих реагентов. Металлическое серебро из него затем выделяют путем электролиза или с помощью методов гидрометаллургии.

Из серебра изготавливают посуду, предметы домашнего обихода, ювелирные украшения, а также хирургические инструменты. Его используют как хороший проводник в приборостроении, в качестве покрытия для защиты металлических изделий от коррозии. В значительном количестве различные соединения серебра применяются в фотографии, лабораторной практике, медицине.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Классификация неорганических соединений	4
Оксиды	6
Физические свойства оксидов	6
Названия оксидов	7
Химические свойства кислотных оксидов	8
Химические свойства основных оксидов	9
Химические свойства амфотерных оксидов	11
Окислительно-восстановительные свойства оксидов	12
Методы получения оксидов	13
Пероксиды и надпероксиды	14
Основания	16
Классификация и физические свойства оснований	16
Номенклатура оснований	18
Химические свойства оснований	18
Методы получения оснований	22
Кислоты	23
Определение кислот, их классификация и физические свойства	23
Названия кислот	25
Химические свойства кислот	27
Методы получения кислот	30
Соли	32
Определение солей, их классификация, физические свойства и номенклатура	32
Химические свойства солей	36
Способы получения солей	39
Общая характеристика неметаллов	41

Водород.....	44
Нахождение в природе	44
Физические свойства простого вещества.....	45
Получение водорода.....	45
Химические свойства водорода	47
Применение водорода.....	51
Общая характеристика элементов VIIA-группы.....	52
Нахождение в природе	52
Строение атомов галогенов, их физические и химические свойства	53
Хлор	58
Нахождение в природе	58
Физические свойства простого вещества.....	58
Получение простого вещества	58
Химические свойства	59
Применение хлора и его соединений	63
Хлороводород. Соляная кислота	64
Хлороводород.	64
Соляная кислота.....	66
Физические свойства	66
Химические свойства	66
Применение соляной кислоты	68
Общая характеристика элементов VIA-группы	69
Нахождение в природе	69
Строение атомов, химические и физические свойства халькогенов.....	69
Кислород	73
Нахождение в природе	73
Физические свойства простого вещества.....	73
Получение кислорода	74
Химические свойства кислорода	75
Применение кислорода	79
Вода, жесткость H_2O . Пероксид водорода	80
Нахождение воды в природе	80
Строение молекул и физические свойства воды	80
Химические свойства воды.....	82
Жесткость H_2O и способы ее устранения.....	85
Пероксид водорода	87

Сера.....	89
Нахождение в природе.....	89
Физические свойства серы.....	89
Химические свойства серы.....	91
Получение серы в промышленности.....	94
Применение серы.....	94
Сероводород. Сероводородная кислота.....	96
Оксиды серы. Сернистая кислота.....	100
Оксид серы (IV). Сернистая кислота.....	100
Физические свойства SO_2	100
Химические свойства SO_2	101
Получение SO_2	102
Применение.....	103
Оксид серы(VI).....	103
Физические свойства.....	103
Химические свойства SO_3	104
Получение SO_3	105
Серная кислота.....	106
Физические свойства серной кислоты.....	106
Химические свойства серной кислоты.....	108
Получение серной кислоты в промышленности.....	111
Соли серной кислоты.....	113
Применение серной кислоты.....	115
Общая характеристика элементов VA-группы.....	116
Нахождение в природе.....	116
Строение атомов, физические и химические свойства пниктогенов.....	116
Азот.....	121
Нахождение в природе.....	121
Физические свойства азота.....	122
Получение азота.....	122
Химические свойства азота.....	123
Применение азота.....	125
Аммиак.....	126
Строение молекулы и физические свойства.....	126
Химические свойства аммиака.....	128
Получение аммиака.....	130
Соли аммония.....	131
Применение аммиака и солей аммония.....	132

Оксиды азота	133
Азотная кислота	137
Физические свойства азотной кислоты	137
Химические свойства азотной кислоты	138
Получение азотной кислоты	142
Соли азотной кислоты	142
Применение азотной кислоты	144
Фосфор	145
Нахождение в природе	145
Физические свойства фосфора	145
Получение фосфора	147
Химические свойства фосфора	147
Применение фосфора	150
Оксиды фосфора	151
Фосфорная кислота	155
Строение молекулы, физические свойства	155
Химические свойства	155
Получение фосфорной кислоты	158
Соли фосфорной кислоты	158
Применение фосфорной кислоты и ее солей	159
Общая характеристика элементов IVA-группы	161
Нахождение в природе	161
Физические и химические свойства элементов IVA-группы	161
Углерод	165
Нахождение в природе	165
Физические свойства углерода	166
Химические свойства углерода	168
Применение углерода	171
Оксиды углерода	173
Угольная кислота	179
Физические свойства	179
Химические свойства	180
Соли угольной кислоты	181
Применение солей угольной кислоты	182
Кремний	183
Нахождение в природе	183
Физические свойства кремния	185

Химические свойства кремния	185
Получение кремния	188
Применение кремния	188
Оксид кремния	189
Кремниевая кислота	192
Химические свойства	193
Применение солей кремниевой кислоты	195
Общая характеристика металлов	198
Физические свойства металлов	199
Сплавы металлов	203
Получение металлов	206
Ряд напряжений металлов	210
Химические источники электрического тока. Гальвани- ческие элементы	214
Коррозия металлов	217
Щелочные металлы	221
Нахождение в природе	221
Общая характеристика щелочных металлов на основании строения их атомов и положения в таблице Д. И. Менделеева	222
Физические свойства простых веществ	223
Химические свойства металлов	224
Применение металлов	227
Общая характеристика элементов IIА-группы	228
Нахождение в природе	228
Общая характеристика элементов IIА-группы на основании строения их атомов и положения в таблице Д. И. Менделеева	229
Химические свойства элементов IIА-группы	230
Общая характеристика элементов IIIА-группы	235
Нахождение в природе	235
Строение атомов, физические и химические свойства элементов IIIА-группы	236
Биологическая роль элементов IIIА-группы	239
Алюминий	240
Нахождение в природе	240
Физические свойства простого вещества	240
Химические свойства алюминия	240

Оксид алюминия	243
Гидроксид алюминия	245
Применение алюминия	245
Общая характеристика <i>d</i> -элементов	247
Железо	250
Нахождение в природе	250
Физические свойства простого вещества.....	250
Химические свойства железа	251
Оксиды железа.....	254
Гидроксиды железа	255
Качественные реакции на катионы Fe^{2+} и Fe^{3+}	257
Химические реакции, лежащие в основе производства чугуна и стали	257
Марганец	261
Нахождение в природе	261
Физические свойства марганца	261
Химические свойства марганца.....	261
Применение марганца	264
Хром.....	265
Нахождение в природе	265
Физические свойства хрома.....	265
Химические свойства хрома	265
Получение и применение хрома.....	268
Медь.....	269
Нахождение в природе	269
Физические свойства меди	269
Химические свойства меди	269
Получение и применение меди	273
Цинк	274
Нахождение в природе	274
Физические свойства цинка	274
Химические свойства цинка	274
Получение цинка и его применение	276
Серебро	278
Нахождение в природе	278
Физические свойства серебра.....	278
Химические свойства серебра	278
Способы получения серебра и его применение	280

ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРЕДЛАГАЕТ КНИГИ

Органическая химия.

Пособие для подготовки к тестированию

Болтронюк В. В.

2018 г., 256 с.

Пособие предназначено для углубленного изучения школьного курса по органической химии и подготовки к поступлению в вуз. Может быть использовано при изучении химии в общеобразовательных школах, в специализированных классах лицеев и гимназий, для самостоятельной подготовки.

Адресуется абитуриентам, школьникам, учителям.



Общая химия.

Пособие для подготовки к тестированию

Болтронюк В. В.

2015 г., 192 с.

Пособие предназначено для углубленного изучения школьного курса по общей химии и подготовки к поступлению в вузы. Оно может быть использовано при изучении химии в общеобразовательных школах, в специализированных классах лицеев и гимназий, для самостоятельной подготовки.

Адресуется абитуриентам, школьникам, учителям.



Тематические тесты и задачи по химии.

Готовимся к централизованному тестированию

Болтронюк В. В.

2012 г., 304 с.

Пособие содержит тестовые задания различной степени сложности по всем основным разделам школьного курса химии. Данное издание рассчитано на систематизацию, обобщение и закрепление знаний в процессе самостоятельной подготовки к централизованному тестированию.

Адресовано учащимся старших классов общеобразовательных школ, гимназий и лицеев, а также может быть рекомендовано слушателям подготовительных отделений вузов, преподавателям химии.



Книжный интернет-магазин <http://www.litera.by>

Приобрести книги «Тетралит» по издательским ценам можно по адресу:
г. Минск, пл. Октябрьская, 2-3, ТЦ «Купаловский» бокс № 70
(переход ст. м. Октябрьская, тел.: (+375 29) 307-88-03)

По вопросам оптового приобретения книг в Беларуси обращаться по тел.:
(+375 17) 200-09-46, (+375 29) 368-52-52, 568-52-52. E-mail: tetra@litera.by

По вопросам приобретения книг в России обращаться в ООО «Матица-М».
Тел. в Москве (+107 495) 771-22-48. E-mail: tetrasystems@rambler.ru

Учебное издание

Болтromeюк Виктор Васильевич

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Пособие для подготовки
к централизованному тестированию**

Ответственный за выпуск *А. Д. Титов*

Подписано в печать 27.09.2018.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 16,74. Уч.-изд. л. 12,35. Тираж 1500 экз. Заказ

Частное издательское унитарное предприятие «Тетралит».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/110
от 17.12.2013. Пер. Северный, д. 13, корп. 2, каб. 20, 220036, г. Минск.

Унитарное полиграфическое предприятие

«Витебская областная типография».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 2/19
от 26.11.2013. Ул. Щербакова-Набережная, 4, 210015, г. Витебск.