

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



И. В. Росин, Л. Д. Томина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 3
Химия *p*-элементов

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует
ФИРО рекомендует

Юрайт
издательство

biblio-online.ru

И. В. Росин, Л. Д. Томина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТОМ 3 ХИМИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным
направлениям и специальностям*

*Рекомендовано Государственным образовательным учреждением высшего
профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт. Библиотека»**

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

Р75

Авторы:

Росин Игорь Владимирович — кандидат химических наук, профессор, старший научный сотрудник;

Томина Людмила Дмитриевна — кандидат химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

Рецензенты:

Соловьев С. Н. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Сидоров В. И. — доктор химических наук, профессор;

Кожевников В. А. — доктор химических наук, профессор, ректор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Росин, И. В.

Р75

Общая и неорганическая химия. В 3 томах. Том 3. Химия p-элементов : учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 436 с. — (Высшее образование). — Текст непосредственный.

ISBN 978-5-534-02294-0 (т. 3)

ISBN 978-5-534-02293-3

Издание представляет собой комплект из трех томов. Новизна и принципиальное отличие данного учебника в системном и интегральном подходе на основе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева не в восьмигрупповом, а в восемнадцатигрупповом варианте, принятом и утвержденном Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1989 г. Это вариант был предложен изначально Д. И. Менделеевым.

В учебник включены разделы по общей и неорганической химии. В общие разделы введены в соответствии с программой курса углубленные теоретические современные представления о строении вещества, газообразном, жидком и кристаллическом состояниях вещества, диаграммы состояния. Освещены актуальные прикладные направления и разработки, например, в области создания новых источников тока. В каждом разделе приведены примеры, рассказывающие о современном применении химии в промышленности и практической жизни, в том числе об экологических аспектах из реальной жизни.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Росина И. В.:

<https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-02294-0 (т. 3)

ISBN 978-5-534-02293-3

© Росин И. В., Томина Л. Д., 2016

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

Оглавление

Предисловие	4
-------------------	---

Раздел II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (продолжение)

Глава 22. Группа 13	9
Глава 23. Группа 14	64
Глава 24. Основы органической химии	149
Глава 25. Группа 15	207
Глава 26. Группа 16	292
Глава 27. Группа 17	359
Глава 28. Группа 18	415
Рекомендуемая литература	435

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Общая и неорганическая химия» может быть использован как справочное издание по фундаментальному курсу общей и неорганической химии для будущих бакалавров, дипломированных специалистов и магистров, обучающихся на технологических и химико-технологических факультетах высших учебных заведений. Новизна и принципиальное отличие от издававшихся ранее учебников и учебных пособий состоит в интегральном систематическом подходе к преподаванию этой фундаментальной дисциплины на основе Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (далее — Периодическая система элементов), принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) в 1989 г. (18 групп).

В учебнике не только излагаются основные химические законы, но и приводятся многочисленные примеры роли химии в жизни современного общества. Структура и подбор материала пособия соответствуют его основной идее — связи строения атомов и молекул с реакционной способностью неорганических соединений. Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту.

Книга написана на основании курса лекций по общей и неорганической химии, читаемого авторами в Московском государственном открытом университете студентам химико-технологических специальностей.

Учебник состоит из двух разделов: «Общая химия» и «Неорганическая химия». Во втором разделе (главы 12–28) изложены способы получения и свойства химических элементов и их соединений в зависимости от строения электронных оболочек атомов (химия *s*-, *d*-, *f*- и *p*-элементов). Последовательность изложения теоретического материала находится в соответствии с 18-групповым вариантом Периодической системы химических элементов. Отдельная глава отведена основам химии органических соединений

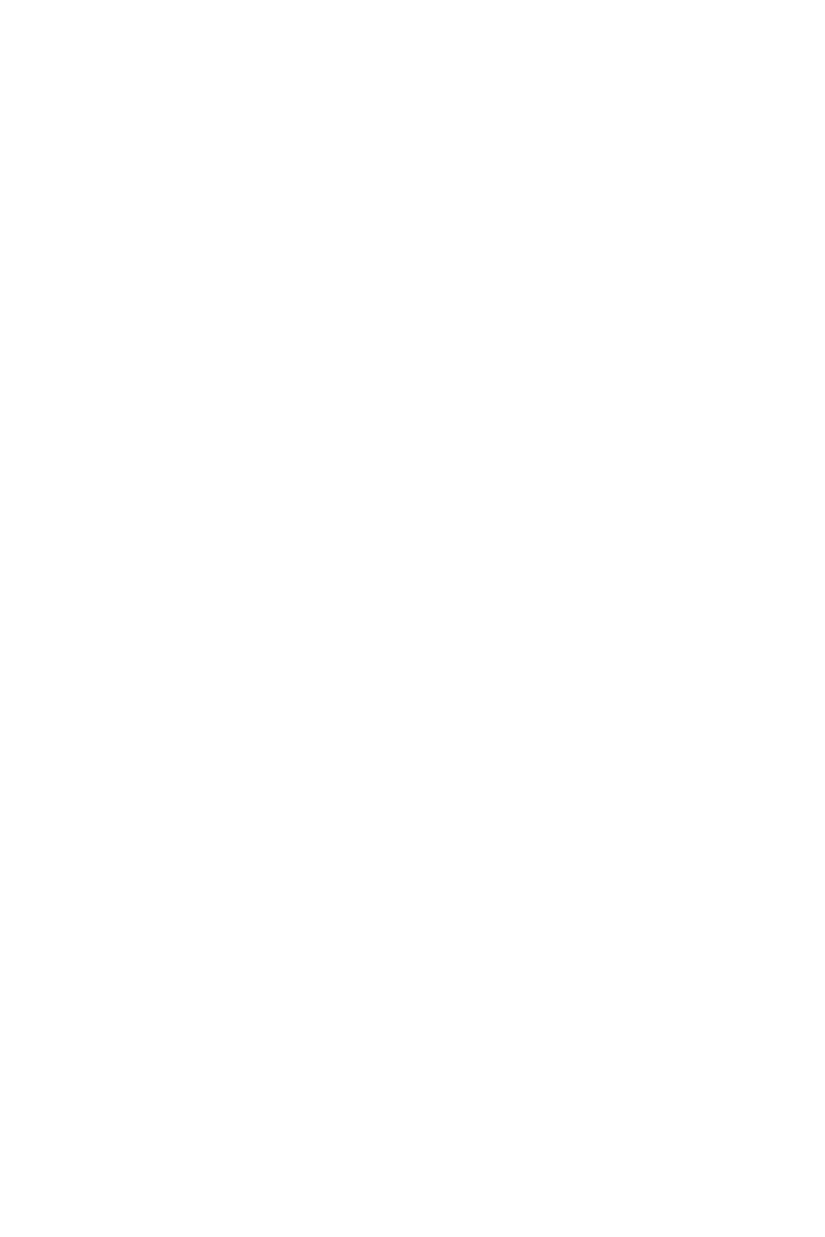
(глава 24). Вопросы экологии и физиологического воздействия рассматриваемых химических элементов и веществ обсуждаются по каждой группе.

Физические данные цитируются по следующим источникам: The Chemist's Companion : A Handbook of Practical Data, Techniques and References. Wiley; New York, 1972, а также по русскому переводу: Спутник химика. М. : Мир, 1976; Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах. М. : Че Ро, 2002. Вопросы номенклатуры адаптированы к русским изданиям химической литературы, что разрешено ИЮПАК.

Замечательным отечественным ученым-химикам и педагогам: Н. Д. Зелинскому, А. А. Баландину, В. А. Кистяковскому, И. А. Каблукову, А. Ф. Капустинскому, Н. Л. Глинке, М. Ф. Шостаковскому и многим другим, а также будущим химикам-исследователям посвящаем эту книгу.

Авторы надеются, что студенты химико-технологических специальностей вузов найдут рассмотренный подход к учебному материалу целесообразным. Учебник может быть также полезен для аспирантов, преподавателей и всех, кто работает в области неорганической химии или интересуется ее проблемами.

Просим сообщить свое мнение о книге по адресу: 107996, Москва, ул. П. Корчагина, д. 22, кафедра общей и неорганической химии МГОУ.



Раздел II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (продолжение)



Глава 22

ГРУППА 13

Состав группы 13 Периодической системы элементов:
бор ${}_5\text{B}$, алюминий ${}_{13}\text{Al}$, галлий ${}_{31}\text{Ga}$, индий ${}_{49}\text{In}$, таллий ${}_{81}\text{Tl}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация

Элементы группы 13 относятся по электронной конфигурации к p -элементам. Бор является неметаллом, остальные элементы группы 13 — металлы.

Бор был открыт в 1808 г. известными французскими учеными Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром нагреванием борного ангидрида B_2O_3 с металлическим калием. Бором новый элемент назван от слова «бура». Спустя несколько месяцев бор был открыт вторично. Великий английский химик Х. Дэви получил его при электролизе расплавленного борного ангидрида. Бор — весьма тугоплавкое вещество (температура плавления 2300°C). Он известен в виде аморфного зеленовато-бурого порошка или мелких кристаллов, имеющих металлический блеск, по твердости почти не уступающих алмазу.

Бор существует в трех модификациях. При сравнительно низкой температуре он получается преимущественно в α -ромбоэдрической модификации, при средней — в тетрагональной, а при высокой — в β -ромбоэдрической. Пары бора содержат парамагнитные двухатомные молекулы B_2 . Четыре электрона заполняют $\sigma(2s)$ - и $\sigma^*(2s)$ -МО. Чтобы молекула стала парамагнитной, оставшиеся два электрона должны расположиться по одному на двух вырожденных $\pi(2p_x)$ - и $\pi(2p_y)$ -орбиталях. Парамагнетизм B_2 экспериментально доказывает возможность σ - π -взаимодействия.

Основным структурным элементом в строении кристаллических модификаций служит группа из двенадцати атомов бора (B_{12}), образующих икосаэдр. Расположение икосаэдров относительно друг друга определяет не только

кристаллическую структуру бора, но его твердость (почти как у алмаза) и тугоплавкость ($T_{\text{пл}} = 2300^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 3658^\circ\text{C}$). В кристаллах бора осуществляется особый тип сложной ковалентной связи — многоцентровая связь с дефицитом электронов. По законам квантовой механики ковалентная связь образуется при наличии неспаренных электронов, отличающихся противоположными спинами, что приводит к дублету в электронной структуре. Ковалентная связь — самая прочная из всех видов химической связи. В полимерных молекулах так связаны все атомы макроструктуры. В кристаллах бора атомы оказываются связанными именно такой ковалентной связью. Поэтому любой кристаллик бора можно рассматривать как молекулу неорганического полимера. Кристаллический бор обладает полупроводниковыми свойствами (в боре «дырки» подвижнее электронов), он хорошо проводит электрический ток.

Название **алюминий** происходит от латинского *alumen* — так еще за 500 лет до н.э. назывались *алюминиевые квасцы*, которые применялись как протрава при крашении тканей и для дубления кожи. Первым относительно чистый алюминий получил датский ученый Х. К. Эрстед в 1825 г., действуя амальгамой калия на безводный трихлорид AlCl_3 и затем отгоняя ртуть в вакууме. В 1827 г. Ф. Велер получил алюминий иначе, вытеснив его из того же трихлорида алюминия металлическим калием. Первый промышленный способ производства алюминия предложил в 1854 г. французский химик А. Э. Сент-Клер Девиль. Способ заключался в восстановлении двойной соли трихлорида алюминия и хлорида натрия (брутто-формула Na_3AlCl_6) металлическим натрием. Похожий по цвету на серебро, алюминий, на первых порах, ценился очень дорого. С 1855 г. по 1890 г. было получено всего 200 т алюминия. Современный способ получения алюминия электролизом криолито-глиноземного расплава разработан в 1886 г. одновременно и независимо друг от друга Ч. Холлом в США и П. Эру во Франции. Таким образом, технически важным металлом алюминий стал лишь на рубеже XIX—XX вв.

Алюминий — серебристо-белый металл, очень легкий (плотность — $2,7 \text{ г/см}^3$), низкоплавкий ($T_{\text{пл}} = 660,4^\circ\text{C}$), испаряющийся при высокой температуре ($> 2500^\circ\text{C}$). При обычных условиях металл покрыт тонкой оксидной пленкой толщиной до 5—10 нм, защищающей его от дальнейшего окисления. Во всех устойчивых соединениях алюминий

трехвалентен. При высокой температуре может быть одно-валентным (AlHal), образуя так называемые *субсоединения*.

В свободном состоянии алюминий в природе не встречается из-за высокой химической активности. Кристаллическая решетка алюминия гранецентрированная кубическая. В металлическом состоянии он пластичен, легко поддается прессованию. Прочность алюминия может быть увеличена в сплавах с медью и магнием. Алюминий отличается высокой электропроводностью (четвертое место после серебра, меди и золота).

Существование *галлия* (*экаалюминия*) и основные его свойства были предсказаны в 1870 г. Д. И. Менделеевым. Элемент был открыт спектральным анализом в пиренейской цинковой обманке, выделен в 1875 г. французским химиком П. Э. Лекоком де Буабодраном и назван в честь Франции (лат. *Gallia*). Примечательно также, что символ Франции — петух (по-французски — *le coq*, *лекок*), так что в названии элемента его первооткрыватель неявно увековечил и свою фамилию. Кроме того, с латинского петух — *gallus* (*галлус*). Точное совпадение свойств галлия с предсказанными было первым триумфом Периодической системы элементов.

Галлий — один из самых легкоплавких металлов (после ртути и цезия), его температура плавления — $29,76^\circ\text{C}$. Низкая температура плавления галлия объясняется тем, что его кристаллическая решетка образована не отдельными атомами (как у многих металлов), а двухатомными молекулами (Ga_2), которые очень устойчивы и сохраняются при переводе галлия в жидкость. Однако в парах галлий одноатомен. Молекулярное состояние галлия характеризуется наличием ковалентной связи $\text{Ga} - \text{Ga}$. Эти молекулы связаны между собой слабыми вандерваальсовыми силами, для разрушения которых (при плавлении) не требуется большая энергия. В жидком состоянии галлий плотнее и тяжелее. Электропроводность жидкого галлия больше, чем твердого.

Галлий обладает электрической и тепловой анизотропностью. Анизотропия проявляется в различий свойств материала в разных направлениях. В кристаллах ребра являются направлением наиболее легкого намагничивания. Кристаллы галлия ромбические и величины его кристаллографических осей находятся в соотношении 31 : 16 : 11. Величина электрического сопротивления кристаллов галлия

зависит от того, вдоль какой оси проходит ток. Соединения галлия с элементами группы 15 мышьяком и сурьмой обладают полупроводниковыми свойствами. Галлий в данном случае способствует усилению «дырочной» проводимости.

В 1863 г. немецкие ученые Ф. Райх и Т. Рихтер при спектроскопическом исследовании цинковой обманки (ZnS) обнаружили в спектре новые линии, принадлежащие неизвестному элементу. По ярко-синей (цвета индиго) окраске этих линий новый элемент был назван **индием**. Впоследствии металл был отделен Т. Рихтером (в незначительном количестве).

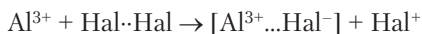
Индий — очень мягкий металл. Он в 20 раз мягче чистого золота. Из десяти минералов, включенных в шкалу твердости Мооса, девять (кроме талька) на индий оставляют след. Однако добавки индия к свинцу и олову значительно увеличивают их твердость. Индий хорошо захватывает тепловые нейтроны. Примесь индия к германию придает полупроводнику дырочную проводимость (p -тип). Ассоциатов, как у галлия Ga_2 , индий не образует. Низкая температура плавления ($156,78^\circ\text{C}$) этого металла предполагает перестройку кристаллической структуры индия при нагревании, в какой-то мере аналогичную галлию.

Таллий был открыт в 1861 г. У. Круксом в шламе свинцовых камер серноокислотного завода г. Гарца (Германия) спектральным методом по характерной зеленой линии в спектре (отсюда его название: греч. *thallos маллос* — молодая зеленая ветка). В 1862 г. французский химик К. О. Лами впервые выделил таллий и установил его металлическую природу.

Таллий — мягкий металл синевато-белого цвета, существует в трех модификациях. При температуре ниже 233°C имеет гексагональную плотноупакованную, выше 233°C — объемно-центрированную кубическую, при высоких давлениях — гранецентрированную кубическую решетки. Температура перехода в сверхпроводящее состояние — $2,39\text{ К}$. Таллий диамагнитен.

Все элементы группы 13 во внешнем электронном слое содержат три электрона ns^2np^1 (табл. 22.1). Их максимальная степень окисления должна составлять +3, но при продвижении по группе вниз проявляется степень окисления +1 (у таллия). Положительная степень окисления этих элементов определяется их взаимодействием с атомами, обладающими большой электроотрицательностью. В группе 13 алюминий относится к металлам, остальные три элемента

составляют подгруппу галлия и обладают слабо выраженными металлическими свойствами. Теряя три валентных электрона, катионы этих элементов принимают структуры предшествующих по таблице и благородных газов соответственно от гелия до ксенона. Наибольшую электронодефицитность в соединениях имеют бор и алюминий, что проявляется в присоединении к катионам электродонорных частиц при гетеролитическом разрыве ковалентной связи:



Таким образом, происходит «достройка» электронного окружения атомов бора и алюминия до октета. Бор является типичным неметаллом и образует ковалентные соединения, в которых его атомы либо sp^2 -гибридизованы (имеется плоскость симметрии, валентные углы 120°), либо sp^3 -гибридизованы, например в аммиакате трифторида бора BF_3NH_3 или в тетрагалогенид-ионах $[\text{BHal}_4]^-$ (тетраэдрическое строение, валентный угол $109^\circ 28'$).⁴ Соли BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 и подобные им называются **кислотами Льюиса**. Кислотность не связана с наличием протонов или ионов оксония (гидроксония), а только с электронодефицитностью атомов и их способностью образовывать химическую связь с атомами, имеющими повышенную электронную плотность на каком-либо атоме за счет пары электронов, не участвующей в образовании химической связи. В процессе заполнения свободной орбитали может участвовать отрицательно заряженный ион. Основные свойства усиливаются от бора к алюминию и ослабевают в последовательности Ga — In — Tl, именуемой *постпереходной*, т.е. расположенной после переходных d -элементов групп 3—12.

В последующих за группой 13 элементах наблюдается аналогичное изменение свойств соединений от германия к свинцу, от мышьяка к висмуту, от селена к полонию. Это явление традиционно называют «*вторичной периодичностью*».

Постпереходные элементы отличаются от типичных p -элементов второго и третьего периодов наличием легко деформируемых d - и f -подоболочек, предшествующих их валентным электронам. Поэтому характерные степени окисления от Ga к Tl уменьшаются от +3 до +1, что связывают с уменьшением поляризующего (динамического) эффекта катионов Э^{3+} и с увеличением поляризационного (статического) эффекта у таллия, для которого характерной степе-

ную окисления является +1. Элементы подгруппы галлия в некоторых соединениях проявляют степень окисления +2. В комплексных соединениях они имеют КЧ = 4 и sp^3 -гибридизацию электронных орбиталей, а при КЧ = 6 — sp^3d^2 -гибридизацию.

В понижении температуры плавления и кипения соединений в ряду Ga — In — Tl, в сравнении с В и Al, почти нет синхронности, четко коррелирующей с изменениями температуры плавления и кипения элементов. Для элементов группы 13 значения $T_{\text{кип}}$ по величине значительно выше, чем для элементов предшествующей группы цинка, что косвенно может служить подтверждением увеличения доли ковалентности в структуре металлов и соединений группы бора. Основные физико-химические характеристики элементов группы 13 приведены в табл. 22.1.

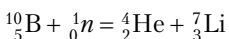
Таблица 22.1

Некоторые физико-химические свойства элементов группы 13 Периодической системы элементов

Элемент	${}_5\text{B}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{81}\text{Tl}$
Электронная конфигурация	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Радиусы атомов и ионов, нм					
Ξ^0	0,097	0,143	0,139	0,166	0,171
Ξ^+	—	—	1,20	1,40	1,50
Ξ^{3+} (КЧ = 4)	0,011	0,039	0,047	0,062	0,075
Ξ^{3+} (КЧ = 6)	0,027	0,053	0,062	0,080	0,075
Потенциалы ионизации, эВ					
I_1	8,297	5,98	5,999	5,786	6,108
I_2	25,15	18,83	20,51	18,87	20,43
I_3	37,93	28,45	30,71	28,03	29,83
I_4	256,37	119,99	64,3	53,9	—
Электроотрицательность по Полингу	2,01	1,47	1,82	1,49	1,44
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\Xi^{3+}/\Xi^0}$, В	−0,87	−1,66	−0,56	−0,34	0,734
Температура плавления, °С	2300	660,4	29,8	156,2	303,5
Температура кипения, °С	3658	2467	2403	2080	1457
Плотность, г/см ³	2,34	2,6989	5,91	7,31	11,85
Степень окисления	−3; 0; +3	0; +3	0; (+1); (+2); +3	0; (+1); (+2); +3	0; +1; +3

Нахождение в природе

Бор — довольно распространенный элемент на Земле. Его в пять раз больше, чем свинца, и в 250 раз больше, чем серебра. Общее содержание бора в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе (28-е место), в воде океанов $4,41 \cdot 10^{-4}\%$ (4,4 мг/л). Относительно малое содержание бора в земной коре, не отвечающее порядковому номеру 5, можно объяснить легкостью взаимодействия его ядер с нейтронами:



В природе бор в свободном состоянии не встречается. Важнейшие минералы: бура — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (тетраборат натрия), кернит — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ашарит — MgHBO_3 и другие природные бораты, сассолин (борная кислота) — H_3BO_3 . Многие соединения бора широко распространены, особенно в небольших концентрациях. В виде боросиликатов, боратов, бороалюмосиликатов, а также как изоморфная примесь в других минералах бор входит в состав многих изверженных и осадочных пород. Соединения бора найдены в составе буровых вод нефтеносных месторождений и золы каменных углей, в морской воде, во многих почвах. Важнейшие соединения бора встречаются в воде озер Тибета (Китай), Тосканы (Италия), в некоторых горячих источниках. В вулканических местностях Италии борная кислота вместе с водяным паром выделяется из трещин земной коры. В окрестностях гавани Пандермы на побережье Мраморного моря, в Китае, Калифорнии, в Южной Америке находятся большие залежи минералов, содержащих бор.

По распространенности в природе **алюминий** занимает третье место после кислорода и кремния и первое среди металлов. Его содержание в земной коре составляет по массе 8,80%. В свободном виде алюминий в силу своей химической активности не встречается. Известно несколько сотен минералов алюминия, преимущественно алюмосиликатов. Он входит в состав горных пород (граниты, порфиры, базальты, гнейсы, сланцы), различных глин — $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, бокситов — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и глинозема (нестехиометрическая смесь оксидов алюминия, калия, натрия, магния и т.д.). Основным сырьем для производства алюминия служат бокситы, содержащие 32–60% глинозема. К важнейшим алюминиевым рудам относятся также алунит и нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$. Россия располагает

значительными запасами алюминиевых руд. Кроме бокситов, большие месторождения которых находятся на Урале и в Башкирии, богатым источником алюминия является нефелин, добываемый на Кольском полуострове. Много алюминия находится в месторождениях Сибири.

Среднее содержание **галлия** в земной коре относительно высокое — $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, что равно содержанию свинца и молибдена, в десятки раз больше, чем, например, тантала или вольфрама, в сотни раз больше, чем ртути или серебра. В морской воде содержание галлия составляет $3 \cdot 10^{-9}\%$. Промышленных месторождений галлиевых руд в мире не найдено. Таким образом, галлий — типичный рассеянный элемент. Минерал галлия — галлит CuGaS_2 , найденный в 1956 г. Рамдорфом в рудах месторождений близ г. Цумеб (Намибия) и г. Кипуши (Республика Заир) очень редок. В нем содержится почти 37% галлия. До этого самым богатым галлием минералом был германит из г. Тсумба в Юго-Восточной Африке. В нем содержится 0,6–0,7% галлия. Еще одним очень редким минералом галлия является зенгеит $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Обычно же элемент галлий в едва заметных количествах (сотые доли процента) сопутствует алюминию, реже — железу, цинку, меди и другим металлам. Геохимия галлия тесно связана с геохимией алюминия, что обусловлено сходством их физико-химических свойств. Основная часть галлия в литосфере заключена в минералах алюминия. Содержание галлия в бокситах и нефелинах колеблется от 0,002 до 0,01%. Повышенные концентрации галлия наблюдаются также в сфалеритах (0,01–0,02%), в каменных углях, а также в некоторых железных рудах. Галлий встречается и во многих других минералах (приведено среднее содержание): пирите (FeS_2) — 0,001%, цирконе (ZrSiO_4) — 0,001–0,005%, сподумене ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) — 0,001–0,07% и т.д. Кроме того, повышенное содержание галлия обнаружено в некоторых углях (в особенности в Англии). В колошниковых пылях от сжигания таких углей содержится до 1,5% галлия.

Основные мировые резервы галлия связывают с месторождениями бокситов, запасы которых настолько велики, что не будут истощены в течение многих десятилетий. Однако большая часть галлия, содержащегося в боксите, остается недоступной вследствие недостатка производственных мощностей. Реальные запасы галлия трудно поддаются оценке. По мнению специалистов U. S. Geological Surveys,

мировые ресурсы галлия, связанные с месторождениями бокситов, составляют 1 млн т, с цинковыми рудами — около 10 тыс. т. Значительными запасами галлия обладают Китай, США, Россия, Украина, Казахстан.

Индий — типичный рассеянный элемент, его среднее содержание в литосфере составляет $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. При магматических процессах происходит слабое накопление индия в гранитах и других кислых породах. Главные процессы концентрации индия в земной коре связаны с горячими водными растворами, образующими гидротермальные месторождения. Индий связан в них с Zn, Sn, Cd и Pb. Сфалериты, халькопириты и касситериты обогащены индием в среднем более чем в 100 раз (содержание около $1,4 \cdot 10^{-3}\%$). Сейчас известны около десяти собственных минералов индия: самородный индий (редчайшие экземпляры), сложные сульфиды — индит FeIn_2S_4 , рокезит CuInS_2 , сакуринит $(\text{CuZnFe})_3\text{InS}_4$ и патрукит $(\text{Cu, Fe, Zn})_2(\text{Sn, In})\text{S}_4$, интерметаллид йиксуит PtIn , джалиндит $\text{In}(\text{OH})_3$. Эти минералы не имеют практического значения вследствие их исключительной редкости. Близость ионного радиуса индия к размерам ионов более распространенных металлов (Fe, Zn, Mn, Sn, Mg, Pb и др.) приводит к тому, что в природе индий встраивается в кристаллические решетки минералов этих элементов. Однако несмотря на такое сходство, содержание индия в подавляющем большинстве минералов-носителей невелико и редко выходит за пределы нескольких тысячных долей процента. Количество минералов, в которых содержание индия достигает нескольких десятых долей процента (0,05—1%) чрезвычайно мало. Среди них можно отметить цилиндрит $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ (0,1—1% In) и франкеит $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ (до 0,1% In), минералы класса сульфостаннанов, цинковую обманку ZnS (0,1—1% In), халькопирит CuFeS_2 (0,05—0,1% In) и борнит Cu_3FeS_3 (0,01—0,05% In). Из-за незначительного распространения в природе сульфостаннанов они не имеют значения для промышленных процессов извлечения индия. Концентрация индия в цинковых обманках тем выше, чем больше содержание в них железа и марганца. Из разнообразных по условиям своего образования обманках (марматит, сфалерит, клейофан) богаты индием высокотемпературные, темноокрашенные представители. В сфалерите с высоким содержанием железа (темном сфалерите) содержание индия достигает 1%. Однако среднее содержание индия в сфалеритовых месторожде-

ниях не превышает и сотой доли процента. В небольших концентрациях индий обнаружен в золе каменных углей, нефтях некоторых месторождений (до $2,2 \cdot 10^{-6}\%$ In), а также в морской ($(0,02-7) \cdot 10^{-10}\%$ In) и дождевой воде ($(0,002-2) \cdot 10^{-7}\%$) воде. Обогащение индия характерно для месторождений Тихоокеанского рудного пояса. Месторождения индия имеются в России, Финляндии, Японии, Швеции, США, Германии, Перу, Канаде и др.

На сегодняшний день нет достоверных сведений о мировых ресурсах индия, так как его извлечение всегда привязано к переработке цинковых руд. По приблизительным оценкам United States Geological Surveys (по состоянию на июнь 2004 г.), суммарный мировой запас разведанных месторождений индия составляет $2,5 \cdot 10^3$ т в пересчете на металл, а объемы резервной базы (с учетом неразведанных ресурсов) — $6 \cdot 10^3$ т металла. Мировыми лидерами по запасам индия являются Канада (30% мировых запасов), Китай и США (10% мировых запасов).

Среднее содержание **таллия** в земной коре (кларк) $4,5 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, что более чем в 100 раз превышает содержание золота и в 10 раз — серебра. В почвах среднее содержание таллия составляет $10^{-5}\%$, в морской воде — $10^{-9}\%$. Таллий является рассеянным элементом, собственные минералы таллия встречаются очень редко. Однако он входит в состав большого числа других минералов в качестве изоморфной примеси, замещая медь, серебро и мышьяк в сульфидных рудах, а калий, рубидий и реже другие щелочные металлы он замещает в алюмосиликатах и хлоридах. Возможность изоморфного замещения обеспечивается близостью радиуса иона одновалентного таллия (0,149 нм) и ионных радиусов калия (0,133 нм) и рубидия (0,149 нм). Вследствие равенства ионных радиусов таллия и рубидия хлорид таллия часто кристаллизуется совместно с хлоридом рубидия, поэтому является спутником рубидия в соляных месторождениях и минеральных водах. Таллий часто обнаруживается в лейците KAlSi_2O_6 , ортоклазе KAlSi_3O_8 . В лепидолите $\text{K}_2\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$ и циннвальдите $\text{KLiFeAl}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F}, \text{OH}]_2$ содержание таллия составляет 10^{-3} — $10^{-1}\%$. Относительно высокое содержание таллия — $10^{-2}\%$ обнаружено в поллуците $(\text{Cs}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$.

В состав различных сульфидных минералов таллий чаще всего входит в концентрациях порядка $10^{-3}\%$. Таллий был найден во многих месторождениях цинковой обманки (сфа-

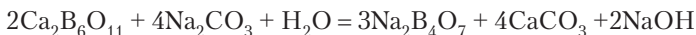
лерита), галенита (свинцового блеска). В гидротермальных колчеданных, полиметаллических и свинцово-цинковых рудах его содержание может превышать 0,1%. Особенно благоприятны для накопления таллия низкотемпературные гидротермальные пиритовые месторождения. Именно в них в незначительном количестве обнаруживаются собственные минералы таллия. Крукесит $\text{Cu}_{15}\text{Tl}_2\text{Se}_9$ найден в 1860 г. в Швеции и назван в честь первооткрывателя таллия У. Крукса. Позднее крукесит был обнаружен в Башкирии и на Урале; врбаит $\text{Tl}(\text{As}, \text{Sb})_3\text{S}_5$, лорандит TlAsS_2 и хатчинсонит $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})\text{PbAs}_4\text{S}_8$ присутствуют в некоторых мышьяковистых рудах. В 1956 г. в Узбекистане был найден новый минерал таллия — авиценнит, представляющий собой оксид трехвалентного таллия Tl_2O_3 . Однако все природные минералы таллия довольно редки и не представляют промышленного интереса. Таллий легко мигрирует. Из природных вод он сорбируется углями, глинами, гидроксидами марганца, накапливается при испарении воды (например, в воде озера Сиваш содержится до $5 \cdot 10^{-8}$ г/л таллия). Но ни одно месторождение минералов таллия на Земле не представляет интереса для промышленности. Получают этот металл как попутный продукт при производстве свинца, цинка и ряда других элементов.

Мировые ресурсы таллия, содержащиеся в цинковых месторождениях, по данным United States Geological Surveys на конец 2004 г., составляют 17 тыс. т. Большинство из них расположено в Канаде, Европе и США. Кроме того, запасы таллия в мировых ресурсах угля — 630 тыс. т.

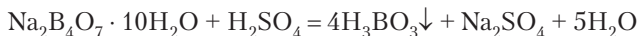
Простые вещества. Получение

Бор (элемент Z 5, В) — кристаллы серовато-черного цвета (очень чистый бор бесцветен). Это чрезвычайно твердое вещество (уступает только алмазу, нитриду углерода, нитриду бора (боразону), карбиду бора, сплаву бор-углерод-кремний, карбиду скандия-титана). Обладает хрупкостью и полупроводниковыми свойствами (широкозонный полупроводник). Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B (19%) и ^{11}B (81%), совершенно сходных по химическим свойствам, но резко отличающихся по некоторым физическим качествам. Пластинка толщиной 0,1 мм из нуклида бора-10 полностью поглощает тепловые нейтроны; зато такая же пластинка из бора-11 совершенно для них прозрачна.

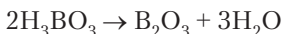
Элементарный бор из природного сырья получают в несколько стадий. В промышленности из природных боратов сплавлением с содой получают бурю:



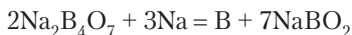
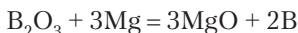
При разложении боратов горячей водой или серной кислотой (в зависимости от их растворимости) получают борную кислоту:



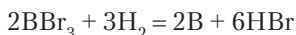
а ее обезвоживанием — борный ангидрид:



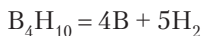
Восстановление B_2O_3 или буры металлическим магнием или натрием приводит к аморфному бору в виде темно-бурого порошка:



От примесей его очищают обработкой азотной и плавиковой кислотами. Кристаллический бор высокой чистоты, необходимый в производстве полупроводников, получают из его галогенидов: восстанавливают BCl_3 водородом при 1200°C или разлагают пары BBr_3 на танталовой проволоке, раскаленной до 1500°C , в присутствии водорода:



Возможно также использование термического разложения бороводородов:



Алюминий (элемент Z 13, Al) — серебристо-белый легкий металл. На воздухе покрывается матовой защитной пленкой Al_2O_3 , весьма устойчивой и защищающей металл от коррозии; пассивируется в концентрированной HNO_3 . Состоит из одного стабильного нуклида ^{27}Al . Известны несколько искусственных радиоактивных изотопов алюминия с массовыми числами 23—31 а.е.м. Большинство из них — короткоживущие и лишь один радионуклид — алюминий-26 имеет период полураспада около 1 млн лет.

Технологический процесс получения алюминия состоит из трех основных стадий:

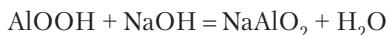
- 1) получение глинозема (Al_2O_3) из алюминиевых руд;
- 2) получение алюминия из глинозема;
- 3) рафинирование алюминия.

Глинозем получают тремя способами: щелочным, кислотным и электролитическим. Наибольшее распространение имеет щелочной способ (метод К. И. Байера, разработанный в России в конце позапрошлого столетия и применяемый для переработки высокосортных бокситов с небольшим количеством (до 5–6%) кремнезема).

Этот способ состоит из следующих основных операций.

1. Подготовка боксита путем его дробления и измельчения в мельницах. В мельницы подают боксит, едкую щелочь и небольшое количество извести, которое улучшает выделение Al_2O_3 . Полученную пульпу направляют на выщелачивание.

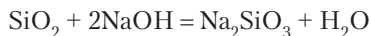
2. Выщелачивание боксита (в последнее время блоки автоклавов круглой формы частично заменены трубчатыми автоклавами, в которых при температурах 230–250°C происходит выщелачивание), заключающееся в химическом его разложении при взаимодействии с водным раствором щелочи. Гидроксид алюминия при взаимодействии с гидроксидом натрия переходит в раствор в виде алюмината натрия:



или при нагревании:



Содержащийся в боксите кремнезем взаимодействует со щелочью и переходит в раствор в виде силиката натрия:



В растворе алюминат натрия и силикат натрия образуют нерастворимый натриевый алюмосиликат. В нерастворимый осадок переходят оксиды титана и железа, придающие ему красный цвет; этот осадок называют красным шламом. По окончании растворения полученный алюминат натрия разбавляют водным раствором щелочи при одновременном понижении температуры до 100°C.

3. Отделение алюминатного раствора от красного шлама, обычно путем промывки в специальных сгустите-

лях. В результате красный шлам оседает, а алюминатный раствор сливают и затем фильтруют (осветляют). В ограниченных количествах шлам находит применение, например, как добавка к цементным композициям. В зависимости от сорта бокситов на 1 т полученного оксида алюминия приходится 0,6—1,0 т красного шлама (сухого остатка).

4. Разложение алюминатного раствора. Его фильтруют и перекачивают в большие емкости с мешалками (декомпозиеры). Из пересыщенного раствора при охлаждении до 60°C и постоянном перемешивании извлекается гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Так как этот процесс протекает медленно и неравномерно, а формирование и рост кристаллов гидроксида алюминия имеют большое значение при дальнейшей обработке, в декомпозиеры добавляют большое количество твердого гидроксида — затравки.

5. Выделение гидроксида алюминия, которое происходит в гидроциклонах на вакуум-фильтрах, где от алюминатного раствора отделяют осадок, содержащий 50—60% частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$. Значительную часть гидроксида алюминия возвращают в процесс как затравочный материал, которая остается в обороте в неизменных количествах. Остаток после промывки водой идет на кальцинацию; фильтрат также возвращается в оборот (после концентрирования в выпарных аппаратах — для выщелачивания имеющихся в нем бокситов).

6. Обезвоживание гидроксида алюминия (кальцинации). Это завершающая операция производства глинозема; ее осуществляют в трубчатых вращающихся печах, а в последнее время также в печах с турбулентным движением материала при температуре 1150—1300°C. Сырой гидроксид алюминия, проходя через вращающуюся печь, высушивается и обезвоживается, превращаясь в глинозем Al_2O_3 . Этим способом извлекается 85—87% глинозема.

В промышленности алюминий получают электролизом глинозема Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 при температуре около 950°C. Используются электролизеры трех основных конструкций: с непрерывными самообжигающимися анодами и боковым подводом тока; с верхним подводом тока при той же методике; с обожженными анодами.

Электролитная ванна представляет собой железный кожух, футерованный внутри тепло- и электроизолирующим материалом — огнеупорным кирпичом и выложенный угольными плитами и блоками. Рабочий объем заполняется

расплавленным электролитом, состоящим из 6–8% глинозема и 92–94% криолита (обычно с добавкой AlF_3 и около 5–6% смеси фторидов кальция CaF_2 и магния MgF_2). Катодом служит подина ванны, анодом — погруженные в электролит обожженные угольные блоки или же набивные самообжигающиеся электроды. При прохождении тока на катоде выделяется расплавленный алюминий, который накапливается на подине, а на аноде выделяется кислород, образующий с угольным анодом CO и CO_2 . К глинозему, основному расходуемому материалу, предъявляются высокие требования по чистоте и размерам частиц. Присутствие в нем оксидов более электроположительных элементов, чем алюминий, ведет к загрязнению алюминия. При достаточном содержании глинозема ванна работает нормально при электрическом напряжении порядка 4–4,5 В. Ванны присоединяют к источнику постоянного тока последовательно (сериями из 150–160 ванн). Современные электролизеры работают при силе тока до 150 кА. Из ванн алюминий извлекают обычно с помощью вакуум-ковша. Расплавленный алюминий чистотой 99,7% разливают в формы.

Алюминий высокой чистоты (99,9965%) получают электролитическим рафинированием первичного алюминия с помощью так называемого трехслойного способа, снижающего содержание примесей Fe, Si и Cu. Одета стальным листом, работающая на постоянном токе ванна для рафинирования состоит из угольной подины с токоподводами и теплоизолирующей магнезитовой футеровки. В противоположность электролизу криолитоглиноземного расплава анодом служит, как правило, расплавленный рафинируемый металл (нижний анодный слой). Электролит состоит из чистых фторидов или смеси хлорида бария и фторидов алюминия и натрия (средний слой). Алюминий, растворяющийся из анодного слоя в электролите, выделяется над электролитом (верхний катодный слой). Чистый металл служит катодом. Подвод тока к катодному слою осуществляется графитовым электродом.

Ванна работает при 750–800°C, расход электроэнергии составляет 20 кВт/ч на 1 кг чистого алюминия, что несколько выше, чем при обычном электролизе алюминия.

Металл анода содержит 25–35% Cu; 7–12% Zn; 6–9% Si; до 5% Fe и незначительное количество марганца, никеля, свинца и олова, остальное (40–55%) составляет алюминий. Все тяжелые металлы и кремний при рафинировании оста-

ются в анодном слое. Наличие магния в электролите приводит к нежелательным изменениям состава электролита или к сильному его ошлакованию. Для очистки от магния шлаки, содержащие магний, обрабатывают флюсами или газообразным хлором.

В результате рафинирования получают чистый алюминий (99,99%) и продукты сегрегации (так называемый зайгер-продукт), которые содержат тяжелые металлы и кремний. Они выделяются в виде щелочного раствора и кристаллического остатка. Щелочной раствор является отходом, а твердый остаток применяется для раскисления.

Алюминий со степенью чистоты выше 99,99% может быть получен рафинирующим электролизом чистого или технически чистого алюминия с применением в качестве электролита комплексных алюмоорганических соединений алюминия. Электролиз проходит при температуре около 1000°C между твердыми алюминиевыми электродами и в принципе схож с рафинирующим электролизом меди. Природа электролита диктует необходимость работать без доступа воздуха и при низкой плотности тока. Этот вид рафинирующего электролиза, применявшийся сначала лишь в лабораториях, уже осуществляется в небольшом производственном масштабе — изготавливается несколько тонн металла в год. Номинальная степень очистки получаемого металла 99,999—99,9999%. Еще более высокую степень чистоты (номинально до 99,99999%) можно получить последующей зонной плавкой металла или дистилляцией его через субфторид.

Первый алюминиевый завод в России был построен в 1932 г. в г. Волхове.

Галлий (элемент Z 31, Ga) — серебристо-белый мягкий металл. Природный галлий состоит из двух стабильных изотопов — ^{69}Ga (60,108%) и ^{71}Ga (39,892%). Известны 29 изотопов галлия с ^{56}Ga по ^{84}Ga .

Галлий — рассеянный элемент, являющийся постоянным спутником алюминия и цинка, поэтому его производство всегда привязано к переработке алюминиевых или сульфидных полиметаллических, в особенности цинковых, руд. Обычно извлечение галлия из цинковых концентратов сопряжено со многими трудностями, обуславливающими высокую стоимость металла. Поэтому на протяжении уже нескольких десятилетий основным источником получения галлия (95%) являются отходы алюминиевой промышленности, а на долю так называемой комплексной переработки отходов (попутно

с извлечением цинка, индия, германия) приходится около 5% производственных мощностей. Кроме того, существуют технологии извлечения галлия из колошниковой пыли и золы от сжигания угля, а также из отходов их коксования.

Методики извлечения галлия, являющегося побочным продуктом в производстве алюминия, не должны нарушать технологических схем получения алюминия. Для этого есть два способа переработки алюминиевых руд: способ Байера, заключающийся в автоклавном извлечении алюминия оборотными щелочными растворами, и метод спекания бокситовой или нефелиновой руды с содой с последующим выщелачиванием водой. В обоих способах обработки галлий ведет себя аналогично алюминию, а при выщелачивании переходит в раствор в виде растворимого гидроксокомплекса.

Второй стадией обоих процессов является разложение алюминатного раствора, при этом галлий распределяется между выпавшим осадком и раствором. Известны три основных способа разложения алюминатных растворов: перемешивание с затравкой гидроксида алюминия (спонтанное разложение), пропускание углекислого газа (карбонизация), действие оксида кальция (известковый способ). Константа кислотности гидроксида галлия несколько больше, чем гидроксида алюминия, поэтому при использовании методов карбонизации и спонтанного осаждения большая часть галлия остается в растворе. В условиях карбонизации в начальный период в осадок выпадает только $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оставшийся раствор упаривается и снова возвращается на выщелачивание.

По мере того как щелочной раствор используется для извлечения алюминия, в нем накапливается галлий. Содержащий галлий оборотный раствор применяют для выщелачивания до тех пор, пока гидроксид галлия не начинает в значительных количествах соосаждаться с $\text{Al}(\text{OH})_3$. Часто применяется метод фракционной карбонизации, когда на начальных этапах пропускания CO_2 осаждается чистый $\text{Al}(\text{OH})_3$, а на заключительных — осадок алюмокарбоната натрия, обогащенный галлокарбонатом $\text{NaGa}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Этот осадок обычно рассматривается в качестве первичного галлиевого концентрата (содержит 0,2–0,5% Ga_2O_3), который далее растворяется в водной щелочи с последующим электролизом образовавшегося раствора. Способ карбонизации обычно применяется на заводах, работающих по методике спекания, он нежелателен

в процессе Байера, так как при этом изменяется состав оборотных растворов.

Сейчас на заводах, работающих по байеровскому способу, применяется амальгамный способ выделения металлического галлия из алюминатных растворов с использованием вращающегося ртутного катода. После накопления галлия (1%) в материале катода образовавшая амальгама поступает на разложение горячим раствором гидроксида натрия. Из полученного раствора галлий выделяется электролизом.

Галлий, получаемый по таким методикам, содержит в качестве заметных примесей (иногда до 5%) многие элементы, в том числе алюминий, цинк, ртуть, магний, железо, олово, свинец и др. При изготовлении полупроводниковых материалов используется только высокочистый металл (чистота 99,9999% и выше), поэтому разработаны специальные методы его глубокой очистки.

Наиболее простым способом очистки является фильтрование через пористую перегородку, основанное на том, что при температуре, близкой к точке плавления галлия, большинство примесей в нем находится во микровзвешенном состоянии и задерживается на фильтре (содержание Zn, Si, Cu снижается до 0,0001—0,001%). От свинца и цинка таким способом избавиться нельзя.

Другим методом очистки является кислотнo-щелочная обработка, которая основана на медленной растворимости галлия в кислотах и щелочах при низкой температуре, при которой часть примесей (Al, Mg, Zn — при обработке HCl; Cu, Fe, Ni и др. — при действии HNO₃; Zn, Ti, Pb — при действии щелочи) растворяется. С помощью кислотнo-щелочной обработки получается галлий чистотой 99,99%.

Амальгамный метод очистки основан на растворении галлия в ртути при 300°C. При последующем охлаждении галлий отслаивается, а многие примеси всплывают на его поверхность в виде микрокристаллов (потом отфильтровываются) или остаются в ртути.

Очистка галлия от летучих примесей (Zn, Hg, Cd и растворенных газов) достигается термической обработкой в вакууме в температурном интервале 900—1300°C.

Практически полностью избавиться от свинца, меди и частично железа удастся при электролитическом рафинировании. Для этого галлий, прошедший предварительную очистку, растворяется в чистейшем растворе гидроксида натрия, а полученный щелочной раствор подвергается

электролизу (катод — чистый расплавленный галлий). В результате получается металл с чистотой 99,999%.

Для дальнейшей глубокой очистки галлия применяются кристаллофизические методы — зонную плавку, вытягивание из расплава по Я. Чохральскому и дробную кристаллизацию. Последний способ привлекателен своей простотой: в расплавленный под слоем разбавленной хлороводородной (соляной) кислоты металл вносится затравка, и кристаллизация ведется до тех пор, пока в жидком состоянии не останется 10% от исходного количества металла. При этом почти все примеси концентрируются в оставшейся жидкости. После пяти—десяти таких циклов получается металл чистотой 99,9999%. Обычно этому способу очистки подвергают 99,999%-ный металл.

В качестве примера рассмотрим процесс извлечения галлия из цинковой обманки. Прежде всего, цинковую обманку ZnS обжигают, а образовавшиеся оксиды выщелачивают серной кислотой. Вместе со многими другими металлами галлий переходит в раствор. Преобладает в этом растворе сульфат цинка — основной продукт, который надо очистить от примесей, в том числе и от галлия. Первая стадия очистки — осаждение так называемого железного шлама. При постепенной нейтрализации кислого раствора этот шлам выпадает в осадок. В нем оказывается около 10% алюминия, 15% железа и 0,05—0,1% галлия. Для извлечения галлия шлам выщелачивают кислотой или гидроксидом натрия — гидроксид галлия амфотерен. Щелочной способ удобнее, поскольку в этом случае можно делать аппаратуру из менее дорогих материалов.

Под действием щелочи соединения алюминия и галлия переходят в раствор. Когда этот раствор осторожно нейтрализуют, гидроксид галлия выпадает в осадок. Но в осадок переходит и часть алюминия. Поэтому осадок растворяют еще раз, теперь уже в хлороводородной (соляной) кислоте. Получается раствор хлорида галлия, загрязненный преимущественно хлоридом алюминием. Разделить эти вещества удается экстракцией. Приливают эфир и $GaCl_3$, в отличие от $AlCl_3$, почти полностью переходит в органический растворитель. Слои разделяют, отгоняют эфир, а полученный хлорид галлия еще раз обрабатывают концентрированным водным раствором гидроксида натрия, чтобы перевести в осадок и отделить от галлия примесь железа. Из этого щелочного раствора и получают металлический галлий

электролизом при напряжении 5,5 В. Осаждают галлий на медном катоде.

Данные по производству первичного галлия на различных заводах часто засекречены. Поэтому ежегодные объемы его производства трудно поддаются оценке. По оценкам специалистов U. S. Geological Surveys, в 2004 г. было получено 69 т первичного галлия. Основными производителями первичного галлия являются Китай, Германия, Япония, Казахстан и Украина. Меньше, но все же значительное количество галлия производится в России, Венгрии и Словакии. В США первичный металл не производится. Мировое производство высокочистого галлия в 2004 г. составило 86 т. Эта цифра включает в себя вторичный галлий. Лидерами в производстве высокочистого галлия являются Франция, Япония, США и Великобритания. Промышленные мощности по производству первичного галлия в 2004 г. оценивались в 165 т, высокочистого галлия — 140 т, вторичного галлия — 68 т.

Основными потребителями рафинированного галлия являются США и Япония. Рынок галлия нестабилен. В 2004 г. в США цены на 99,99%-ный металл составляли 250—325 долл./кг, на 99,9999%-ный — 350 долл./кг, на 99,99999%-ный — 550 долл./кг.

Индий (элемент Z 49, In) — белый блестящий мягкий металл. Элемент состоит из смеси двух изотопов: ^{113}In (4,33%) и ^{115}In (95,67%). Последний нуклид обладает очень слабой β -радиоактивностью ($T_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$ лет). Известны 37 изотопов индия от ^{98}In до ^{134}In .

Индий получают из отходов и промежуточных продуктов производства цинка, свинца, меди, олова. Используются пыли, возгоны, кеки (так называются твердые остатки, полученные после фильтрации растворов). Это сырье содержит от тысячных до десятых долей процента индия. Выделить столь малое количество индия, отделить его от массы других элементов — цинка, кадмия, сурьмы, меди, мышьяка и прочих — очень сложно.

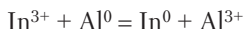
Технология извлечения индия, как и многих других металлов, обычно состоит из трех основных этапов: получение концентрата индия, переработка концентрата до черного металла и его рафинирование.

Основным способом первоначального разложения сырья является серноокислотное выщелачивание. Наиболее полное извлечение индия в раствор достигается обработкой большим избытком концентрированной серной кислоты или с помощью сульфатизации (действием концентрирован-

ной серной кислоты на сырье при нагревании). В процессе сульфатизации в значительной степени удаляются примеси мышьяка, хлора и фтора, но остаются цинк, медь, кадмий, алюминий и другие элементы. В результате проведенной обработки получают сернокислотные растворы с концентрацией индия около 0,1 г/л. Самой сложной стадией процесса является извлечение индия из таких растворов. Для этого предложено множество методов избирательного осаждения и растворения, экстракции и ионного обмена; но все они не являются вполне селективными. На практике применяется последовательное сочетание этих методов для наиболее полного и селективного извлечения элемента.

На первом этапе выделения индия из растворов после выщелачивания могут применяться обработка избытком не очень концентрированного раствора гидроксида натрия (отделение Al, Zn, As, Sb, Sn, Ga, Ge), избытком водного раствора аммиака (отделение Cd, Co, Cu, Ni, Zn) или сероводородом в сильноокислой среде.

На втором этапе используются процессы цементации, амальгамного восстановления, экстракционного и ионообменного извлечений. Цементация — вытеснение индия из раствора цинковой пылью, черновым индием или алюминиевыми листами, происходящее, например, по реакции:



что в значительной степени позволяет избавиться от примесей железа и алюминия. В результате цементации получается пирофорный (самовоспламеняющийся на воздухе) губчатый индий, который выдерживают сутки под слоем воды для пассивации. Амальгамный способ заключается в переводе индия из водного раствора в фазу ртути действием амальгамы цинка или электролизом на ртутном катоде. Разложением амальгамы получают металлический индий. Электролизом на ртутном катоде можно выделить практически весь индий даже из сильно разбавленных растворов. В экстракционных методах в качестве органической фазы часто применяется раствор алкилфосфорных кислот в керосине (из них особенно эффективной оказалась ди-2-этилгексилфосфорная кислота). Таким способом можно экстрагировать индий из сернокислотных растворов. Совместно с индием в специально подобранных условиях экстрагируются лишь Sb(III), Sn(IV), Fe(III). После повторной экстракции индий из раствора выделяется цементацией. Ионо-

обменное выделение (наряду с экстракцией и цементацией) применяется для очистки индиевых концентратов.

Металлический индий, полученный из побочных продуктов свинцово-цинковых производств, содержит значительные примеси свинца, мышьяка, олова, ртути, никеля, кадмия, железа и других элементов. Для более глубокой очистки применяются специальные методы — плавка под слоем щелочи (удаление Zn, Al и некоторых других примесей), плавка под слоем глицеринового раствора йодида калия с добавкой йода (удаление Cd, Tl, Fe). Окончательно индий очищается при помощи кристаллофизических методов — зонной плавки и вытягивания из расплава по Я. Чохральскому. При этом происходит глубокая очистка от примесей серебра, меди, никеля и, если вытягивание проводят на воздухе, железа.

Мировое производство индия еще очень мало — всего несколько сотен тонн в год. Крупнейшими производителями первичного индия являются Китай, Япония и Канада. В США индий не производят (все месторождения индия как стратегического металла законсервированы), заводы в Нью-Йорке и Род-Айленде занимаются лишь рафинированием ввозимого из-за рубежа низкосортного (99,97 и 99,99%) индия до 99,9999% содержания металла. Стоимость индия в 2006 г. составила около 700 долл кг.

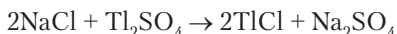
Таллий (элемент Z 81, Tl) — серый блестящий металл; относится к редким рассеянными элементам. В природе элемент представлен двумя стабильными изотопами ^{203}Tl (29,5%) и ^{205}Tl (70,5%). В ничтожных количествах в природном таллии встречаются его радиоактивные нуклиды: ^{206}Tl ($T_{1/2} = 4,19$ мин), ^{207}Tl (4,78 мин), ^{208}Tl (3,1 мин) и ^{210}Tl (1,32 мин), являющиеся промежуточными членами рядов распада урана, тория и нептуния. Всего известно 35 изотопов с массовыми числами от 176 до 210 а.е.м.

Промышленное производство таллия началось только в 1920-х гг. Сейчас источником таллия являются сульфидные металлические руды. При обогащении таких руд таллий переходит в медные, цинковые и, особенно, свинцовые концентраты. Таллий способен изоморфно входить в состав как сульфидных руд, так и силикатных минералов, поэтому степень извлечения таллия в концентраты колеблется от 10 до 80%. Часть таллия всегда остается в пустой силикатной породе. Содержание таллия в обогащенных продуктах составляет около $10^{-3}\%$, поэтому такие концентраты не могут служить непосредственным сырьем для его промышленного получения. Источником таллия являются отходы медного,

цинкового, свинцового и сернокислотного производства — колошниковая пыль, образующаяся при обжиге сульфидных руд, и шлаки, собираемые при выплавке металлов.

В связи с тем, что таллий из перерабатываемых продуктов извлекается обычно в комплексе с рядом других элементов, действующие схемы комплексной переработки металлических руд включают большое количество пирометаллургических операций, являются достаточно сложными процессами и постоянно видоизменяются на предприятиях в зависимости от изменения состава перерабатываемого сырья.

Для получения богатых таллием концентратов пользуются методом возгонки. Таллий может улетучиваться при обжиге как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Это дает возможность сочетать получение обогащенных таллием возгонов с процессами извлечения других ценных элементов. Особенно высокое обогащение таллием получается при применении хлорирующего обжига с добавкой хлорида натрия или сильвинита. Равновесие обменной реакции

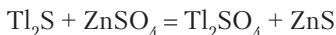


сдвинуто в сторону образования хлорида таллия, который при температуре выше 600°C обладает хорошей летучестью и почти полностью возгоняется. При окислительном обжиге концентратов, кроме хлорида, возгоняется оксид таллия Tl_2O и механически захватывает потоком газа пылевидные частицы сульфата, сульфида и силиката таллия. В пыли и возгонах, получаемых при восстановительных процессах, часть таллия может находиться в виде металла.

Следующей стадией выделения таллия является циклическое выщелачивание возгонов водой, которое нужно проводить при нагревании, так как растворимость таллия сильно зависит от температуры. Иногда вместо водного выщелачивания применяют выщелачивание слабыми содовыми растворами. Это предотвращает переход в раствор хлоридов других металлов, например кадмия. Если основная часть таллия присутствует в виде труднорастворимых соединений, то применяется обработка разбавленной серной кислотой.

Из водных растворов таллий по разным технологическим схемам выделяют в виде хлорида, сульфида, йодида, хромата, гидроксида трехвалентного таллия или в виде металлического таллия цементацией — осаждением цинковой пылью или амальгамой.

При осаждении таллия в виде сульфида (горячим раствором сульфида натрия) достигается полное извлечение металла из раствора, но этот способ осаждения не является селективным, так как все металлы-спутники таллия также образуют нерастворимые сульфиды. Данный способ применяют только к растворам с низким содержанием примесей. Сульфидный таллиевый концентрат обрабатывают раствором сульфата цинка, при этом в раствор переходит сульфат таллия:



Из полученного раствора металлический таллий выделяют цементацией.

В настоящее время для очистки таллия используют экстракцию из сульфатсодержащих растворов раствором йода в смеси 50% трибутилфосфата и 50% керосина. После этого таллий экстрагируют из органической фазы серной кислотой (300 г/л) с добавкой пероксида водорода.

Окончательное выделение таллия из очищенных растворов чаще всего производится путем цементации на цинковых пластинах, при этом получается губчатый металл, который прессуют в брикеты и переплавляют под слоем щелочи при температуре 350–400°C. Реже для получения таллия используют электролиз растворов сульфата таллия на алюминиевом катоде. Получаемый этими способами технический таллий содержит 0,05% процента примесей: свинца, меди, кадмия, цинка и железа. Для получения металла высокой степени чистоты проводят электролитическое рафинирование с растворимым анодом из черного таллия и катодом из очищенного таллия, электролитами служат соли таллия: сульфат или перхлорат. Таким путем получают таллий с суммарным содержанием примесей меньше $10^{-4}\%$. Наиболее чистый металл (99,9999%), который требуется для полупроводниковой техники, получают очисткой кристаллофизическими методами: зонной плавкой или методом Я. Чохральского.

Мировая добыча таллия практически не изменяется с 1990 г. и составляет 15 т в год. Поставщиками таллия на мировой рынок являются Бельгия, Канада, Франция, Германия, Россия, Великобритания. Изменения стоимости металлического таллия с течением времени могут служить иллюстрацией зависимости цены продукта от потребительского спроса: с 1950 г. в структуре потребления таллия происходили сдвиги, связанные с появлением новых областей использования элемента Z 81 и его соединений. В соответ-

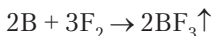
ствии с этим увеличивалась и цена металлического таллия от 20 до 1300 долл./кг.

Химические свойства

Простые вещества

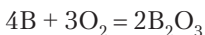
Бор — неметалл, остальные элементы — металлы. Все элементы проявляют степень окисления +3, а бор может быть в отрицательной степени окисления –3. Для таллия наиболее характерна степень окисления +1.

По химическим свойствам бор довольно инертен и при комнатной температуре взаимодействует только со фтором:

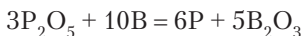
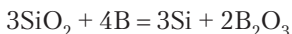


Химическая активность бора зависит от его модификации, размера частиц и чистоты. Причем химическая активность аморфного бора больше, чем кристаллического. Мелкие частицы медленно окисляются на воздухе даже при 20°C.

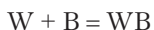
При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов BHal_3 , а также с серой и селеном. С азотом бор при температуре выше 1200°C образует нитрид бора BN ; с фосфором ($> 900^\circ\text{C}$) — фосфиды BP , B_5P ; с углеродом ($> 1300^\circ\text{C}$) — карбиды различного состава (B_4C , B_{12}C_3 , B_{13}C_2); с кремнием (при 1000°C) — бориды B_{12}Si , B_4Si и B_2Si ; с мышьяком — арсениды BAs , B_6As . При нагревании до 700°C в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты с образованием очень устойчивого соединения с высокой температурой плавления — оксида бора(III) или борного ангидрида:



При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства. Он способен, например, восстановить кремний или фосфор из их оксидов:



а с металлами (например, с вольфрамом) образует твердые и тугоплавкие **бориды** разного состава:

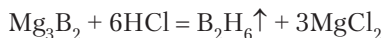


Стабильность боридов металлов длинных периодов Периодической системы элементов уменьшается с увели-

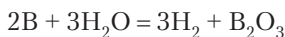
чением атомного номера элемента. Переходные металлы образуют бориды с неодинаковым содержанием бора в различных валентных состояниях, связанных с перекрытием *d*-, *f*-, *p*- и *s*-орбиталей. По характеру химической связи и физико-химическим свойствам бориды подразделяют на классы. К первому классу относят бориды *s*-металлов (щелочных и щелочноземельных металлов), ко второму классу — бориды *d*-элементов и редкоземельных металлов. Наиболее изучены дибориды титана, циркония, ванадия, ниобия, молибдена, хрома и вольфрама. У диборидов межатомная связь В — В носит ковалентный характер и осуществляется за счет валентных *sp*-электронов бора и части нелокализованных валентных *sd*-электронов металла. Связи металл — металл также преимущественно ковалентны и осуществляются за счет части валентных электронов. К третьему классу боридов относят соединения, образованные *p*-элементами, например нитрид бора или фосфид бора. К низшим боридам относят бориды, богатые металлом (Me_3B , Me_2B , Me_3B_2), к высшим — богатые бором (MeB_4 , MeB_{12} , MeB_{66-100}). Изучены двух- и трехкомпонентные системы боридов — твердых растворов, образование которых, как правило, приводит к улучшению свойств по сравнению с исходными боридами.

Самый термостойкий из всех боридов — диборид гафния HfB_2 , плавящийся при температуре 3250°C . Наиболее химически стойким является диборид тантала TaB_2 — на него не действуют никакие кислоты, даже кипящая «царская водка».

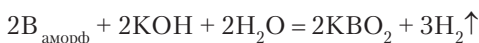
С водородом бор напрямую не взаимодействует. Известно довольно большое число бороводородов (**боранов**), летучих веществ различного состава, воспламеняющихся на воздухе, получаемых при обработке боридов щелочных или щелочноземельных металлов кислотой:



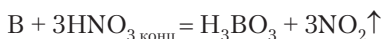
При температуре красного каления (более 500°C) бор взаимодействует с перегретым водяным паром по уравнению реакции



Бор медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием **боратов**:



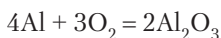
В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. В горячей концентрированной азотной, серной кислотах и в «царской водке» бор растворяется с образованием борной кислоты H_3BO_3 :



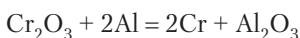
Алюминий — довольно активный *амфотерный* металл. Его поверхность обычно покрыта тонкой, но очень прочной пленкой оксида Al_2O_3 , которая предохраняет алюминий от воздействия окружающей среды. Очищенный от оксидной пленки алюминий легко реагирует с водой:



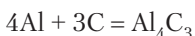
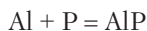
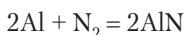
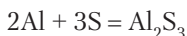
Окисление алюминия кислородом (особенно в виде стружек или порошка) происходит с большим выделением энергии из-за высокого сродства алюминия к кислороду:



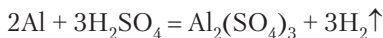
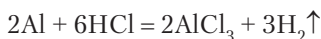
Благодаря этому свойству алюминий используется для восстановления целого ряда металлов из их оксидов методом *алюмотермии*, впервые предложенным русским химиком Н. Н. Бекетовым в XIX в. Например:



В отличие от бора, алюминий при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами, образуя галогениды AlHal_3 . При нагревании он взаимодействует с серой, азотом, фосфором и углеродом:

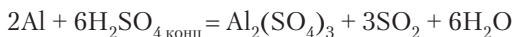


Алюминий легко растворяется в хлороводородной (соляной) кислоте любой концентрации и в разбавленной серной кислоте с выделением водорода:



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде не действуют на алюминий — они пассивируют его, поэтому

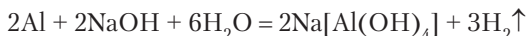
их разрешено перевозить в алюминиевой таре. Однако при нагревании алюминий способен восстанавливать эти концентрированные кислоты без выделения водорода:



В разбавленной азотной кислоте происходит аналогичная реакция с выделением оксида азота(II):



Алюминий — *амфотерный* металл, он растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоалюминатов и выделением водорода:

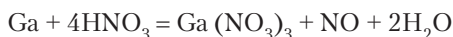
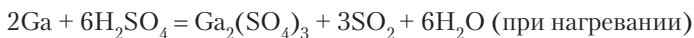
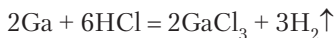


Алюминий не реагирует с уксусной, лимонной, винной и с другими органическими кислотами, не взаимодействует с пищевыми продуктами (покрыт оксидной пленкой), с диоксидом углерода(IV) (CO_2).

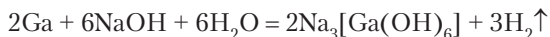
Подобно алюминию *галлий* в обычных условиях на воздухе тускнеет — покрывается тонкой пленкой оксида, предотвращающей его дальнейшее окисление. При нагревании до красного каления в кислороде или на воздухе он незначительно окисляется. Во влажном воздухе окисление протекает быстрее. Вода, не содержащая кислорода, не действует на галлий даже при температуре кипения. Однако в присутствии кислорода, особенно в условиях автоклавной обработки при 300°C , галлий заметно окисляется:



Как и алюминий, галлий проявляет *амфотерные* свойства. Он медленно растворяется в разбавленных минеральных кислотах при невысоких температурах. В концентрированных кислотах или при повышенной температуре процесс растворения происходит намного быстрее:



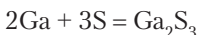
В горячих растворах щелочей галлий растворяется с выделением водорода и с образованием гидроксокомплексов:



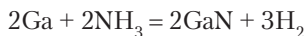
Галогены, за исключением йода, легко взаимодействуют с галлием уже на холоде:



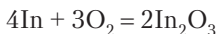
При нагревании галлий соединяется с серой:



Галлий не реагирует с водородом и азотом. При нагревании в атмосфере аммиака выше 900°C образует нитрид:



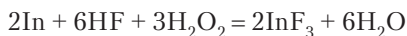
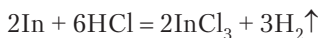
В соответствии с электронной конфигурацией атома **индий** в соединениях проявляет валентность 1, 2 и 3 (преимущественно). На воздухе в твердом компактном состоянии индий стоек, но окисляется при высокой температуре: при $T > 800^\circ\text{C}$ горит фиолетово-синим пламенем с получением оксида In_2O_3 в виде желтых кристаллов, хорошо растворимых в кислотах:



В присутствии кислорода индий медленно корродирует в воде с образованием гидроксида:



Он слабо растворяется на холоде в разбавленных кислотах, значительно лучше при нагревании. Легко растворяется в галогеноводородных кислотах (в HF — в присутствии окислителя):



Реакция индия с концентрированной серной кислотой на холоде протекает с выделением водорода, при нагревании — диоксида серы. В зависимости от добавленного количества кислоты и воды возможно образование нормального сульфата или комплексной кислоты:



Индий легко растворяется в азотной кислоте различной концентрации с образованием нитрата индия(III):



Индий не реагирует с уксусной кислотой, но растворяется в растворе щавелевой кислоты:

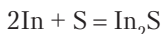
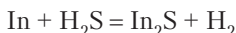


В отсутствие окислителей индий устойчив к действию растворов щелочей.

С галогенами при легком нагревании образует тригалогениды:

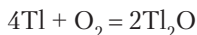


При взаимодействии индия с сероводородом при 1000°C или при сплавлении стехиометрических количеств индия и серы в атмосфере CO_2 можно получить сульфид индия(I):

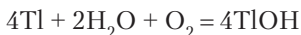


Индий не реагирует с бором, углеродом и кремнием. Не известны также соответствующие борид, карбид, силицид. Водород с индием также не реагирует и очень плохо в нем растворяется (менее 1 см^3 на 100 г In); известны, однако, гидриды индия — $(\text{InH}_3)_n$ и InH . При сплавлении индия с его тригалогенидами можно получить галогениды, в которых индий находится в низших степенях окисления +1 и +2. Нагреванием индия в токе HCl получают хлорид InCl_2 , а при пропускании паров InCl_2 над нагретым In образуется InCl . Соединения индия низших степеней окисления довольно неустойчивы; галогениды InHal и черный оксид In_2O — очень сильные восстановители.

Внешним видом и другими физическими свойствами **таллий** напоминает свинец. Таллий в соединениях имеет степени окисления +1 и +3. По химическим свойствам таллий частично сходен со щелочными металлами (легко окисляется, гидроксид таллия растворим в воде и является сильным основанием) и серебром. На воздухе поверхность металлического таллия быстро окисляется и тускнеет, покрываясь черной коркой низшего оксида Tl_2O , которая замедляет дальнейшее окисление:

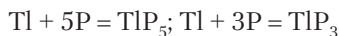
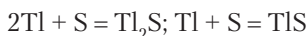
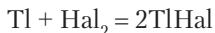


В присутствии кислорода таллий растворяется в воде с образованием растворимого гидроксида одновалентного таллия:



Чтобы избежать окисления, слитки таллия хранят под слоем дистиллированной и прокипяченной (содержащей меньше растворенного кислорода) воды.

Он взаимодействует с галогенами уже при комнатной температуре, с серой и с фосфором реагирует при нагревании:



Отмечена низкая растворимость хлорида, бромида и йодида одновалентного таллия в воде.

Таллий хорошо растворяется в азотной кислоте:



Хуже растворим в серной кислоте, не растворяется в галогеноводородных кислотах из-за образования на поверхности металла пленки нерастворимого галогенида. Не взаимодействует с растворами щелочей. Триоксид Tl(III) образует большое число комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами, причем в комплексных соединениях может присутствовать Tl^+ (катион) и Tl^{3+} (в составе комплексного иона), например $\text{Tl}[\text{TlCl}_2\text{Br}_2]$.

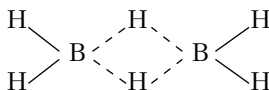
Основные соединения бора, алюминия, галлия, индия и таллия

Соединения с водородом

В *гидридах* ЭН_3 уменьшается прочность ковалентных связей в ряду $\text{B} - \text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Tl}$ в связи с уменьшением электроотрицательности атомов и ростом размера катионов Э^{3+} . Гидриды бора при обычных условиях находятся в газообразном или жидком состояниях. Остальные гидриды металлов группы 13 являются нелетучими твердыми веществами. Они растворимы только в полярных растворителях. Гидриды имеют полимерное строение и термически малоустойчивы. Гидрид-анион H^- является мощным восстановителем при гидрировании многих соединений с кратными связями.

Из рассматриваемой группы элементов наиболее изучены *гидриды бора (бораны)*. Бораны имеют различный

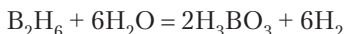
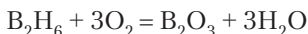
состав, определяемый формулами B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} . Связь В–Н–В трехцентровая (мостиковая) двухэлектронная:



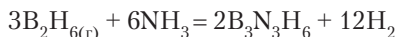
Обычно смесь боранов получается при действии кислот на бориды, например:



Бораны очень реакционноспособны, реагируют с кислородом со взрывом, разлагаются водой, спиртами и щелочами:

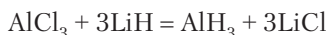


Бораны реагируют с аммиаком с образованием циклических соединений, например, с получением **боразола** с формулой $B_3N_3H_6$:



имеющего шестизвенную структуру, весьма схожую с ароматическим углеводородом бензолом. В боразоле шесть p -электронов у атомов азота — N — образуют единую $6p$ -электронную орбиталь, точно так же, как $6p$ -электронов шести атомов углерода образуют единую p -орбиталь в бензоле. Боразол имеет плоское строение и sp^2 -гибридизацию атомов бора и азота. Боразол горит на воздухе, растворяет органические вещества, в том числе жиры. Боразол более реакционноспособен, чем бензол. Он способен присоединять воду, реагировать с метанолом. В боразоле химические связи ковалентны и полярны в отличие от бензола. $6p$ -Электронов единой орбитали смещены по кольцу молекулы боразола к более электроотрицательным атомам азота. Поэтому боразол легко алкилируется даже без катализаторов по — NH — группе. За счет оттягивания неподеленных электронов у атомов азота в $6p$ -электронную орбиталь разрыхляются связи — N — H, атомы водорода частично приобретают кислые свойства, становятся подвижными и могут участвовать в реакциях замещения. Боразол $B_3N_3H_6$ получил название **неорганического бензола**.

Гидрид алюминия (алан) AlH_3 существует в полимерном состоянии $(\text{AlH}_3)_x$, где атомы водорода выполняют мостиковую роль. AlH_3 разлагается при нагревании до температуры 105°C и при взаимодействии с водой с выделением H_2 . Его получают действием AlCl_3 на LiH в абсолютном (безводном) эфирном растворе:



В избытке гидрида LiH трихлорид алюминия образует тетрагидridoалюминат лития (алюмогидрид лития, сильный восстановитель, разлагающийся водой с выделением водорода):



Гидриды галлия, индия и таллия(III) еще более активны в реакциях с водой и с кислотами. Гидрид TlH_3 разлагается уже при комнатной температуре с образованием TlH и H_2 . Гидридные комплексы этих металлов аналогичны комплексам бора и алюминия $[\text{ЭH}_4]^-$. По термической устойчивости гидридные комплексы можно расположить в ряд:



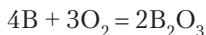
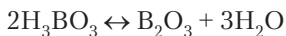
что отражает способность металлов к образованию донорно-акцепторной связи. Гидриды галлия получают в эфирных растворах при 0°C , а гидриды индия и таллия при -25°C . Гидриды галлия и индия, так же как гидрид алюминия полимерны.

Соединения с кислородом

Все элементы группы 13 образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, а таллий также и Tl_2O .

Борный ангидрид B_2O_3 при комнатной температуре существует в стеклообразной форме, являясь оксидом неметалла. В аморфной модификации структуру молекулы считают треугольной и плоскостной, с валентными углами 120° и sp -гибридизацией АО атома бора, состоящей из фрагментов BO_3 . В кристаллической модификации B_2O_3 фрагментами структуры являются тетраэдры BO_4 , связанные друг с другом с sp^3 -гибридизацией АО атома бора с валентным углом $109^\circ28'$.

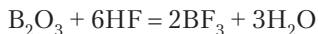
Получают B_2O_3 дегидратацией ортоборной кислоты H_3BO_3 или действием кислорода на бор при нагревании:



B_2O_3 — кислотный оксид. Он взаимодействует с водой и со щелочами:

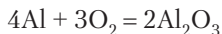


B_2O_3 мало реакционноспособен в аморфной форме, не растворим в разбавленных растворах кислот-неокислителей; реагирует только с горячими растворами $HNO_{3\text{ конц}}$ и $H_2SO_{4\text{ конц}}$, с пиросерной кислотой $H_2S_2O_7$, а также с «царской водкой» ($HNO_{3\text{ конц}} + 3HCl_{\text{ конц}}$) и $H_3PO_{4\text{ конц}}$, образуя H_3BO_3 . Оксид бора растворяется во фтороводородной (плавиковой) кислоте с образованием трифторида бора:



В газовой фазе при высокой температуре существует монооксид BO . При нагревании B_2O_3 с B при 1000°C в парах обнаружены линейные молекулы диоксида дибора $O = B - B = O$, которые при охлаждении паров диспропорционируют с образованием исходных веществ. При быстром охлаждении до 300°C может быть получен аморфный и весьма реакционноспособный полимерный оксид $(B_2O_2)_n$. При взаимодействии бора с B_2O_3 под давлением около 6000 МПа при 1500°C образуется кристаллический оксид B_2O (так называемый гемиоксид) со слоистой структурой типа графита. Известны также BO_2 , B_6O и другие оксиды бора.

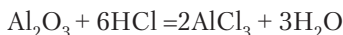
Оксид алюминия Al_2O_3 , называемый также глиноземом, встречается в природе в кристаллическом виде, образуя минерал корунд. Корунд обладает очень высокой твердостью. Его прозрачные кристаллы, окрашенные в красный (обусловлено присутствием солей хрома(III)), синий (наличие ионов титана(IV)) или желтый (с ионами железа(III)) цвета, представляют собой драгоценные камни — рубин, сапфир и топаз. В лаборатории оксид алюминия получают, сжигая порошок алюминия в атмосфере кислорода:



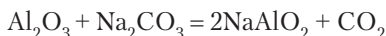
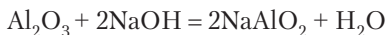
или, разлагая при нагревании его гидроксид или нитрат:



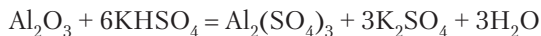
Оксид алюминия является *амфотерным* соединением, поскольку он взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами:



сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов, образуя **алюминаты**:



реагирует с кислыми солями:

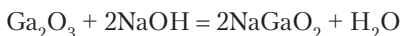
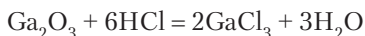


Алюминаты при действии на них воды превращаются в гидроксоалюминаты:



Они являются хорошо растворимыми соединениями и сильными электролитами.

Белые кристаллы **оксида галлия(III) Ga₂O₃** не растворимы в воде и в органических растворителях. Получают Ga₂O₃ прокаливанием Ga(NO₃)₃ или Ga(OH)₃ при 200—250°C, затем в течение 12 ч при 600°C. *Амфотерность* Ga₂O₃ выражена сильнее, чем у Al₂O₃. Основные свойства усиливаются в ряду Ga₂O₃ — In₂O₃ — Tl₂O₃. Также возрастает растворимость оксидов в кислотах. С минеральными кислотами Ga₂O₃ образует соли Ga(III), с растворами щелочей — комплексные **галлаты**:



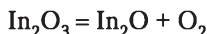
После прокаливания выше температуры 600°C он взаимодействует только с расплавленными щелочами или гидросульфатами щелочных металлов.

Оксид галлия(I) Ga_2O — темно-коричневое, серое или черное вещество. Оксид устойчив в сухом воздухе при 20°C , в отсутствие O_2 и паров воды сохраняется до 600°C . В интервале $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ легко диспропорционирует на Ga и Ga_2O_3 . В парах при температуре выше 1000°C диспропорционирует:

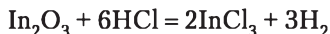
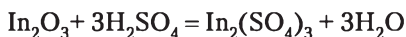


Ga_2O — сильный восстановитель. Он легко окисляется при нагревании; медленно взаимодействует с разбавленными кислотами, энергично — с концентрированными. Может быть получен нагреванием Ga в атмосфере CO_2 или паров H_2O (в присутствии H_2), а также восстановлением Ga_2O_3 галлием с последующей сублимацией в вакууме. В парах при высоких температурах наблюдалось образование **оксида галлия(II) GaO** .

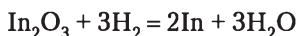
Диамантитные светло-желтые или зеленовато-желтые кристаллы **оксида индия(III) In_2O_3** так же, как оксиды алюминия и галлия, *амфотерны*. Выше 1200°C они начинают возгоняться с диссоциацией на In_2O и O_2 :



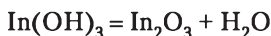
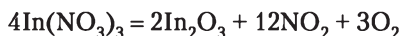
При нагревании In_2O_3 легко взаимодействуют с минеральными кислотами:



при $300\text{--}500^\circ\text{C}$ — с галогенами. При $700\text{--}800^\circ\text{C}$ оксид индия(III) восстанавливается водородом или углеродом до металла:



С аммиаком при $600\text{--}630^\circ\text{C}$ образует InN , при спекании с оксидами и карбонатами металлов — соли *индаты*, например NaInO_2 . Получают In_2O_3 прокаливанием нитрата или гидроксида In:



Оксид индия(I) In_2O — черное кристаллическое вещество, легко окисляется; с кислотами реагирует с выделением H_2 . Может быть получен (в смеси с In и In_2O_3) терми-

ческим разложением оксалата $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; In_2O образуются в парах при нагревании смеси In с In_2O_3 .

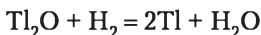
Оксид индия(II) InO — серовато-белое вещество, мало растворимое в воде и растворимое в кислотах. Получают восстановлением триоксида In_2O_3 водородом при 300°C .

Наиболее устойчивая положительная степень окисления таллия +1, соединения трехвалентного таллия менее стабильны. С кислородом таллий образует **оксиды Tl_2O и Tl_2O_3** . Оксиды таллия имеют *основной* характер.

Оксид таллия(I) Tl_2O — черное кристаллическое, вещество, легко растворимое в воде с образованием гидроксида TlOH :



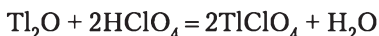
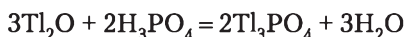
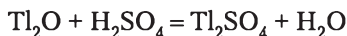
Восстанавливается до металлического таллия водородом:



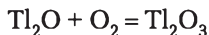
Получают нагреванием металлического таллия до 140°C или дегидратацией гидроксида таллия(I) при 110°C :



Этот оксид проявляет свойства оксидов щелочных металлов. Оксид таллия(I) при взаимодействии с серной, фосфорной и хлорной кислотами образует средние соли, которые растворимы в воде:



При нагревании Tl_2O на воздухе можно получить **оксид таллия(III) Tl_2O_3** — вещество черного цвета:



Оксид таллия(III) Tl_2O_3 малорастворим в воде и щелочах. Растворяется в кислотах. Его получают нагреванием металлического таллия на воздухе или в атмосфере кислорода, а также прокаливанием гидроксида или нитрата таллия(III). Выше 500°C на воздухе Tl_2O_3 переходит в Tl_2O :



Оксид таллия(III) проявляет окислительные свойства:



Гидроксиды и их производные

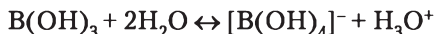
Гидроксид бора (H_3BO_3) представляет собой белые пластинчатые кристаллы, умеренно растворимые в воде (63,5 г/л при 303 К), обладающие свойствами кислоты (**ортоборная кислота**).

В лаборатории гидроксид бора (или ортоборную кислоту) получают действием хлороводородной (соляной) или серной кислот на растворы буры:



Ортоборную кислоту H_3BO_3 можно также получить гидролизом галогенидов, боранов и др.

Ортоборная кислота является очень слабой одноосновной кислотой ($pK_a = 9,1$). В водном растворе она ведет себя как кислота Льюиса, а не кислота Бренстеда. Протоны не напрямую предоставляются молекулой, поскольку ее формулу можно записать как $\text{B}(\text{OH})_3$. Депротонизация ортоборной кислоты связана с присоединением гидроксид-иона с образованием комплексного аниона $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$:



По мере увеличения концентрации H_3BO_3 в растворе образуются полиборатные анионы, например $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$.

В водном растворе ортоборная кислота H_3BO_3 находится в равновесии с другими кислотами бора. При нагревании (до 107,5°C) **ортоборная кислота** теряет воду и переходит сначала в HBO_2 (**метаборную кислоту**):



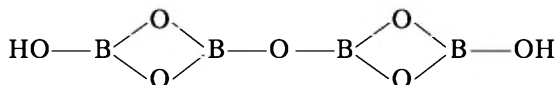
затем — в $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (**тетраборную кислоту**):



и, наконец, в B_2O_3 :

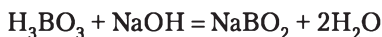
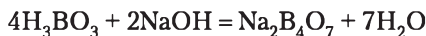


Процесс гидратации обратим. Тетраборной кислоте $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть придана структурная формула:



Все кислоты бора слабые, наиболее слабая из них — H_3BO_3 . Особенность H_3BO_3 заключается в том, что при ее

нейтрализации щелочами образуются соли не ортоформы, а тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот общей формулы $H_{3m-2n}B_mO_{3m-n}$:



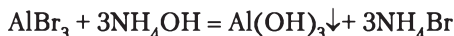
В избытке щелочи тетрабораты переходят в метабораты:



При действии на метабораты (тетрабораты) сильных кислот выделяется ортоборная кислота:



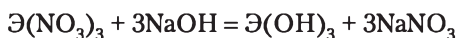
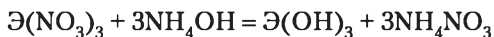
Гидроксиды алюминия, галлия, индия и таллия. Свежеосажденный **гидроксид алюминия** $Al(OH)_3$ — белое студенистое вещество, практически нерастворимое в воде, обладающее **амфотерными** свойствами. Гидроксид алюминия может быть получен обработкой солей алюминия аммиаком. Щелочи для осаждения $Al(OH)_3$ не применяют из-за возможности образования растворимых комплексных **тетрагидроксоалюминатов**, содержащих ион $[Al(OH)_4]^-$:



Для алюминия характерно координационное число 6. В последней реакции образуются **тетрагидроксодиакваалюминат**-ионы $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, однако для записи реакций обычно используют упрощенную форму $[Al(OH)_4]^-$.

В ряду $B - Al - Ga - In - Tl$ у гидроксидов общей формулы $Э(OH)_3$ уменьшается кислотность, увеличиваются основные свойства и устойчивость низших степеней окисления. H_3BO_3 — кислота, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ — амфотерные основания, причем от Al к In усиливаются основные свойства, а $Tl(OH)_3$ — типичное основание и $TlOH$ — сильное основание.

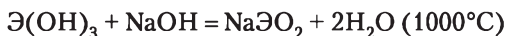
Получают гидроксиды из растворимых солей соответствующих металлов осаждением аммиаком или щелочами:



При нагревании гидроксиды теряют воду, переходя в оксиды по схеме:



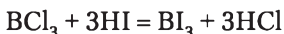
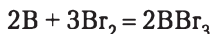
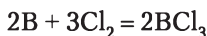
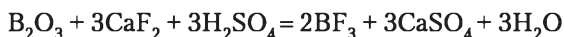
Все гидроксиды взаимодействуют с кислотами, а амфотерные — со щелочами (при сплавлении и в растворе) с образованием **алюминатов, галлатов и индатов** NaЭО_2 и комплексных солей $\text{Na}[\text{Э}(\text{ОН})_4]$:



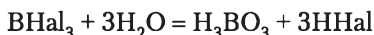
Галогениды

Все элементы группы 13 образуют соединения со всеми галогенами типа ЭHal_3 , а таллий также TlHal . Галогениды бора называют галогенангидридами, галогениды остальных элементов — солями.

Все **тригалогениды бора** BHal_3 , где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, являются мономерными соединениями. Их синтезируют по уравнениям реакций:

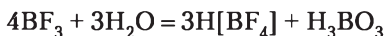


Они представляют собой бесцветные вещества. При обычных условиях BF_3 газообразен, BCl_3 кипит при $+18^\circ\text{C}$, BBr_3 — жидкость и BI_3 — твердое вещество. В водном растворе все они подвергаются гидролизу по схеме



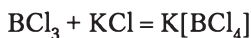
Строение молекул галогенидов BHal_3 отвечает плоскому треугольнику с атомом бора в центре. В каждой молекуле галогенида атом бора sp^2 -гибридизован. При образовании галогенидами бора комплексов с другими веществами атом бора выступает в качестве акцептора. Поэтому присоединяться к молекулам BHal_3 способны только молекулы, содержащие атом с достаточно отчетливо выраженной электронодонорной функцией.

По ряду F — Cl — Br — I склонность молекул BHal₃ к комплексообразованию довольно быстро уменьшается. Вследствие образования H[BF₄] гидролиз BF₃ идет несколько иначе, чем в случае остальных галогенидов бора, а именно по суммарной схеме

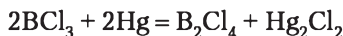


Комплексная борофтористоводородная кислота H[BF₄] устойчива только в растворе. Ее кислотные свойства выражены значительно сильнее, чем у HF. Большинство солей H[BF₄] (**фтороборатов**) бесцветно и легко растворимо в воде. Как и в случае кремния, аналогичные производные с другими галогенами не получают.

Галогениды BHal₃ с галогенидами щелочных металлов образуют комплексные соли с анионными комплексами типов Me₃[BHal₆] и Me₃[BHal₄], например:



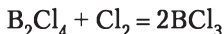
Известны **галогениды бора(II)** общей формулы B₂Hal₄, которые синтезируют в присутствии ртути в радиочастотном разряде:



В реакции B₂Cl₄ с SbF₃ получается B₂F₄. Такие двойные галогениды имеют плоскую структуру (*sp*²-гибридизация) и существуют в твердой и газовой фазах. Они легко диспропорционируют:

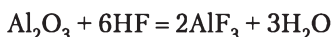


и легко окисляются, например, хлором:



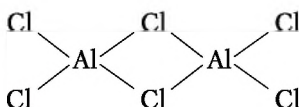
Галогенид бора(I) образуется при пропускании газообразного BF₃ над кристаллическим бором при 1850°C и давлении менее 0,1 кПа (менее 1 мм рт. ст.). Газообразный BF конденсируется при температуре –196°C.

Галогениды алюминия AlHal₃ (Hal = Cl, Br, I) могут быть синтезированы из элементов в реакциях алюминия с соответствующим галогеном и из оксидов. Для получения AlF₃ требуется обменная реакция:



Строение галогенидов алюминия тетраэдрическое с атомом металла в центре тетраэдра.

При взаимодействии с галогенами (кроме I_2) в обычных условиях алюминий образует **димерные** и **полимерные галогениды** общей формулы $(AlHal_3)_n$. Это объясняется комплексообразующей способностью ионов Al^{3+} с образованием комплексов с координационными числами 4 или 6. Во фториде координационное число Al^{3+} равно 6 за счет того, что он способен акцептировать три электронные пары от трех фторид-ионов F^- , входящих в состав трех соседних молекул AlF_3 . Так возникает трехмерная сетка донорно-акцепторных связей, объединяющая в кристалле все молекулы AlF_3 в единую макромолекулу. Это придает атомным кристаллам фторида алюминия тугоплавкость. В кристаллах хлорида алюминия молекулы $AlCl_3$ образуют полимерные слои, которые легко разрушаются при нагревании, давая димерные молекулы Al_2Cl_6 , имеющие структуру:



которые диссоциируют на отдельные молекулы $AlCl_3$ лишь при нагревании выше $700^\circ C$. Кристаллы бромида и йодида алюминия состоят из димерных молекул Al_2Br_6 и Al_2I_6 .

Фторид алюминия представляет собой бесцветное твердое вещество, возгоняющееся при 1564 K . Галогениды можно получить в безводном и в гидратированном виде. Гидраты $AlHal_3 \cdot nH_2O$ гидролизуются, образуя гидросокомплекс $Al(OH)_n \cdot (Hal)_{3-n}$ и создавая кислую среду. Безводные тригалогениды алюминия не удастся получить посредством обезвоживания соответствующих кристаллогидратов. Безводный $AlCl_3$ образуется при хлорировании боксита в присутствии оксида углерода(II) или угля:



Взаимодействие гигроскопичного безводного $AlCl_3$ с водой сопровождается экзотермической реакцией с образованием аквакомплекса или внутрисферного гидрата $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ с $KЧ = 6$, имеющего кристаллическое строение. Традиционно формулу кристаллогидрата алюминия записывают $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $T_{\text{субл}} = 450\text{ K}$; все кристаллогидраты твердые и гигроскопичные вещества.

Галогениды алюминия так же, как и галогениды бора, склонны к реакциям присоединения. С галогенидными солями ряда одновалентных металлов галогениды алюминия образуют комплексные соединения (хлоро-, бром- и йодоалюминаты), главным образом, типов: $\text{Me}_3[\text{AlF}_6]$ и $\text{Me}[\text{AlHal}_4]$ (где Hal — хлор, бром или йод).

Галогенидные соединения алюминия(I) AlHal известны со всеми галогенами; они существуют в димерном состоянии и только в газовой фазе. При понижении температуры осуществляется равновесная реакция диспропорционирования:



Соединения были идентифицированы при высоких температурах с помощью спектральных методов анализа.

Галогениды подгруппы галлия ЭHal_3 напоминают во многом галогениды алюминия. Так, трифториды имеют координационную решетку с $\text{KЧ} = 6$, слоистое строение, а трибромиды и трийодиды — молекулярную решетку из димерных молекул $\text{Э}_2\text{Hal}_6$, что сказывается на температуре плавления (фториды тугоплавки, а димерные галогениды подгруппы галлия легкоплавки). GaF_3 и InF_3 не растворяются в воде; остальные гигроскопичны, легкоплавки, летучи, растворимы в воде и в органических растворителях.

Галогениды ЭHal_3 с основными галогенидами образуют комплексные соли типов: $\text{Me}_3[\text{ЭHal}_6]$ и $\text{Me}[\text{ЭHal}_4]$. Например:



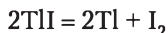
Монофториды галлия и индия образуются только в газовой фазе, диспропорционируя при конденсации:



В моногалогенидах ЭHal наиболее вероятно образование ионного типа химической связи, тем более, что их кристаллизация происходит по типу NaCl .

Известны все **галогениды одно- и трехвалентного таллия**, а также несколько комплексных галогенидов с формально промежуточной степенью окисления таллия. Подобно галогенидам серебра, фторид таллия TlF хорошо растворим в воде, а хлорид TlCl , бромид TlBr и йодид TlI — плохо растворимы. При длительном хранении на свету

или при выдержке в расплавленном состоянии $TlCl$, $TlBr$ и TlI темнеют из-за частичного разложения. Например:



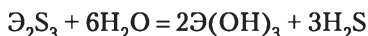
Галогениды таллия(III) образуются при взаимодействии галогенидовталлия(I) с элементарным галогеном. Все они легко растворяются в воде, неустойчивы и при нагревании разлагаются с образованием галогенидов таллия(I) и молекулярного галогена, например:



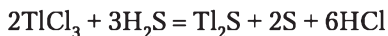
Для таллия характерно образование соединений с формально промежуточной степенью окисления, в которых часть атомов таллия имеет степень окисления +1, а другая часть — +3. Обычно трехвалентный таллий входит в состав комплексного аниона, например, один из хлоридов таллия — Tl_2Cl_4 является тетрахлороталлатом(III) таллия(I) с формулой $Tl^{+1}[Tl^{+3}Cl_4]$.

Другие важнейшие соединения элементов группы 13

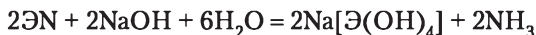
Все элементы группы 13 образуют с серой **сульфиды типа** $Э_2S_3$, а **таллий** еще и сульфид Tl_2S . Сульфиды B_2S_3 , Al_2S_3 и Ga_2S_3 полностью разлагаются водой:



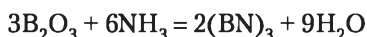
In_2S_3 и Tl_2S_3 не взаимодействует не только с водой, но и с разбавленными водными растворами кислотам. Труднорастворимый Tl_2S образуется при пропускании сероводорода через водные растворы солей трехвалентного таллия:



Нитриды составов ЭN известны для B, Al, Ga и In. Все они — твердые кристаллические вещества. BN химически инертен, остальные разлагаются щелочами:

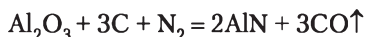


Нитрид бора BN имеет структурные α - и β -модификации, подобные по свойствам графиту и алмазу. Нитрид бора образован шестизвенными кольцами, в которых чередуются — B — N — связи (длина связей 0,142 нм, расстояние между слоями составляет 0,334 нм, строение аналогично графиту). α -Нитрид бора $(BN)_3$ получают по схеме реакции:



β -Нитрид бора или боразон имеет алмазоподобную полимерную структуру. Его кристаллы царапают алмаз, свойство которого по твердости, в соответствии со шкалой Мооса, равно 10. Синтез этого соединения протекает в реакции бора с аммиаком при температуре «белого» каления ($> 1350^\circ\text{C}$). β -Нитрид бора является превосходным сверхтвердым абразивным материалом. В нитридах атом бора ковалентно связан с атомом азота, по-видимому, тройной связью $\text{B} \equiv \text{N}$ (как в $\text{N} \equiv \text{N}$), поэтому эти соединения химически инертны и термически устойчивы.

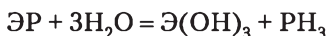
Нитрид алюминия AlN получают из элементов или нагревая оксид алюминия с углем в атмосфере азота:



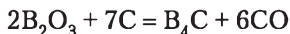
Нитрид алюминия — кристаллическое вещество ($T_{\text{разл}} \approx 2000^\circ\text{C}$), диэлектрик. Устойчив к действию практически всех кислот и щелочей при 20°C . При температуре выше 900°C окисляется кислородом воздуха.

Известны **нитриды** GaN , InN и TiN . Они обладают полупроводниковыми свойствами, химически устойчивы, по твердости аналогичны нитриду BN .

Фосфиды состава ЭР при обычных условиях устойчивы, обладают полупроводниковыми свойствами. Фосфиды AlP , GaP и InP полностью гидролизуются:



Из **карбидов** наибольшее значение имеет карбид бора B_4C — химически инертное электропроводное соединение, близкое по твердости к алмазу. Его получают нагреванием до 2500°C углерода с оксидом бора:



Сульфат алюминия образует **квасцы** — ряд двойных солей с сульфатами однозарядных ионов щелочных металлов (Me^+) или ионами аммония (NH_4^+). Общая формула квасцов алюминия $\text{Me}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Получают их из растворов соответствующих солей. Квасцы часто образуют красивые кристаллы. При гидролизе рН водных систем меньше 7. Ряд двойных солей, в которых Al замещен на другой катион (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+}), также называют квасцами.

Применение

Бор находит применение в виде добавки при получении коррозионно-устойчивых и жаропрочных сплавов. Поверхностное насыщение стальных деталей бором (борирование) повышает их механические и антикоррозионные свойства. Карбиды бора (B_4C и $B_{13}C_2$) обладают высокой твердостью, это хорошие абразивные материалы. Ранее их широко использовали для изготовления сверл, применяемых зубными врачами (отсюда название бормашина).

Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Сам бор и его соединения (нитрид BN и др.) используются как полупроводниковые материалы и диэлектрики. Газообразный BF используется в счетчиках тепловых нейтронов.

Бор (нуклид ^{10}B) характеризуется высоким эффективным сечением захвата тепловых нейтронов. Важно, что при этой ядерной реакции возникают только стабильные ядра. Поэтому чистый бор и особенно его сплавы применяются в виде поглощающих нейтроны материалов при изготовлении регулирующих стержней для ядерных реакторов, замедляющих или прекращающих реакции деления ядер.

Около 50% природных и искусственных соединений бора используют в производстве стекол (так называемые боросиликатные стекла), около 30% — при производстве моющих средств. Примерно 4–5% соединений бора расходуется при производстве эмалей, глазурей, металлургических флюсов.

В медицине бура и борная кислота (в виде водно-спиртовых растворов) находят применение как антисептические средства. В быту буру или борную кислоту используют для уничтожения бытовых насекомых, в частности тараканов (бура, попадая в органы пищеварения таракана, кристаллизуется, образовавшиеся острые игольчатые кристаллы разрушают ткани этих органов).

Алюминий — один из самых распространенных и дешевых металлов. Он хорошо поддается обработке: ковке, штамповке, прокату, волочению, прессованию. Чистый алюминий — довольно мягкий металл; из него делают электрические провода, детали конструкций, фольгу для пищевых продуктов, кухонную утварь и «серебряную» краску (порошок алюминия). Этот красивый и легкий металл широко используют в строительстве и в авиационной технике. Алюминий очень хорошо отражает свет. Поэтому его применяют в изготовлении зеркал методом напыления металла в вакууме.

В авиа- и машиностроении, при изготовлении строительных конструкций используют значительно более твердые сплавы алюминия. Один из самых известных — сплав алюминия с медью и магнием (дюралюмин, или просто «дюраль»; название происходит от названия немецкого города Дюрен). Этот сплав после закалки приобретает особую твердость и становится примерно в семь раз прочнее чистого алюминия. В то же время он почти вдвое легче железа. Его получают, сплавляя алюминий с небольшими добавками меди, магния, марганца, кремния и железа. Широко распространены силумины — литейные сплавы алюминия с кремнием. Производятся также высокопрочные, криогенные (устойчивые к морозам) и жаропрочные сплавы. На изделия из алюминиевых сплавов легко наносятся защитные и декоративные покрытия. Легкость и прочность алюминиевых сплавов особенно востребованы в авиационной технике. Например, из сплава алюминия, магния и кремния делают винты вертолетов. Сравнительно дешевая алюминиевая бронза (до 11% Al) обладает высокими механическими свойствами, она устойчива в морской воде и даже в разбавленной хлороводородной (соляной) кислоте. Из алюминиевой бронзы в нашей стране с 1926 по 1957 г. чеканились монеты достоинством 1, 2, 3 и 5 копеек.

В настоящее время четвертая часть всего алюминия используется в строительстве. Столько же потребляет транспортное машиностроение. Примерно 17% расходуется на упаковочные материалы и консервные банки, 10% — используется в электротехнике.

Алюминий содержат многие горючие и взрывчатые смеси. Алюмотол (литая смесь тринитротолуола с порошком алюминия) — одно из самых мощных промышленных взрывчатых веществ. Аммонал — взрывчатое вещество, состоящее из аммиачной селитры, тринитротолуола и порошка алюминия. Зажигательные составы содержат алюминий и окислитель — нитрат, перхлорат. Пиротехнические составы «Звездочки» также содержат порошкообразный алюминий.

Смесь порошка алюминия с оксидами металлов (термит) применяют для получения некоторых металлов и сплавов, для сварки рельсов, в зажигательных боеприпасах.

Алюминий нашел практическое применение в качестве ракетного топлива. Для полного сжигания 1 кг алюминия требуется почти в четыре раза меньше кислорода, чем для сжи-

гания 1 кг керосина. Кроме того, алюминий может окисляться не только свободным кислородом, но и связанным, входящим в состав воды или углекислого газа. При «сгорании» алюминия в воде на 1 кг продуктов выделяется 8800 кДж, что в 1,8 раза меньше, чем при сгорании металла в чистом кислороде, но в 1,3 раза больше, чем при сгорании того же металла на воздухе. Значит, в качестве окислителя можно использовать вместо опасных и дорогостоящих соединений простую воду. Идею использования алюминия в качестве горючего еще в 1924 г. предложил отечественный ученый и изобретатель Ф. А. Цандер. Большинство известных в настоящее время твердых ракетных топлив содержат металлический алюминий в виде тонкоизмельченного порошка. Добавление 15% алюминия к топливу может на 1000 градусов повысить температуру продуктов сгорания (с 2200 до 3200 К); заметно возрастает и скорость истечения продуктов сгорания из сопла двигателя — главный энергетический показатель, определяющий эффективность ракетного топлива. В этом конкурируют с алюминием только литий, бериллий и магний, но они значительно дороже алюминия.

Широкое применение находят соединения алюминия. Оксид алюминия — огнеупорный и абразивный материал (наждак), сырье для получения керамики. Из него делают лазерные материалы, подшипники для часов, ювелирные камни (искусственные рубины). Прокаленный оксид алюминия — адсорбент для очистки газов и жидкостей и катализатор ряда органических реакций. Безводный хлорид алюминия — катализатор в органическом синтезе (алкилирование в реакции Фриделя — Крафтса). Оксид алюминия — исходное вещество для получения алюминия высокой степени чистоты. Сульфат алюминия применяют для очистки воды и как протраву при крашении тканей, для дубления кожи, консервирования древесины, проклеивания бумаги. Алуминат кальция — компонент вяжущих материалов, в том числе портландцемента. Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) $YAlO_3$ — лазерный материал. Нитрид алюминия — огнеупорный материал для электропечей. Синтетические цеолиты (они относятся к алюмосиликатам) — адсорбенты в хроматографии и катализаторы. Алюминийорганические соединения (например, триэтилалюминий) — компоненты катализаторов Циглера — Натта, которые применяют в синтезе полимеров, в том числе синтетического каучука высокого качества.

Около 97% производимого **галлия** используется для получения соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, например арсенида галлия GaAs. Металлический галлий применяется в радиоэлектронике для «холодной пайки» керамических и металлических деталей, легирования германия Ge и кремния Si, получения оптических зеркал специального назначения. Галлий может заменять ртуть в выпрямителях электрического тока. Добавка галлия в качестве легирующей присадки к Mg и его сплавам увеличивает их прочность. Галлий и его эвтектический сплав с In используется в радиационных контурах реакторов. Предложено использование галлатов в качестве теплоносителей в ядерных реакторах, для устройства гидравлических затворов, плавких предохранителей и т.п. Искусственный радионуклид галлия-72 с $T_{1/2} = 14,2$ ч применяют в диагностике рака костей. Хлорид или нитрат изотопа ^{72}Ga адсорбируется опухолью. Характерное для этого изотопа излучение фиксируется. Тем самым точно определяют местоположение и размеры новообразования.

Основная статья потребления **индия** (65%) в США и Японии — изготовление тонких электропроводящих пленок и ИК-отражающих пленок на основе оксида индия. Доля применения индия для изготовления полупроводников невелика — всего 10%. Благодаря пластическим и антикоррозионным свойствам, низкой летучести и маленькой температуре плавления индий используется для получения различных сплавов и припоев (15% от общего потребления индия), находящихся самые разнообразные области применения от ювелирного дела и зубоврачебной практики до изготовления космических аппаратов. Индий способен легко (даже при натирании) диффундировать в другие металлы и образовывать твердые износостойкие покрытия. Поэтому с конца 1940-х гг. индий успешно применяется в изготовлении высококачественных подшипников для двигателей, срок службы которых в пять раз превосходит срок службы обычных. Предложено множество покрытий для нанесения на трущиеся поверхности подшипников — серебряно-индиевые, серебряно-ториево-индиевые, индий-цинковые, свинцово-индиевые, из чистого индия и др. Многие из таких подшипников способны работать без смазки — покрытия на основе индия придают поверхности хорошие смазывающие свойства.

Для увеличения сопротивления износу индием покрывают острия контактов различных выключателей, графи-

товых щеток и т.д. Широко применяется индий как компонент более чем пятидесяти легкоплавких сплавов с температурами плавления от 10,6°C (62,5% Ga, 21,5% In, 16% Sn) до 314°C (95% Pb, 5% In), с успехом применяющихся для лужения и пайки. Кроме того, они используются в качестве высокотемпературной смазки, материалов высоковакуумных и жидкометаллических затворов, жидкометаллических скользящих электроконтактов и среды для термометров и термостатов.

Индий — компонент многих припоев. Припои на основе индия используются, например, для сварки металла со стеклом. Индий и олово имеют низкое давление пара, поэтому их сплавы используются для пайки высоковакуумной аппаратуры. В ювелирном деле индий применяется в сплавах с золотом, серебром и палладиево-платиновыми элементами. Добавление индия к золоту значительно увеличивает твердость и прочность изделий, улучшает их декоративный вид. Разработан ряд сплавов индия для замены золота в ювелирных изделиях. Получены сплавы индия с палладием, имеющие золотой и розово-сиреневый цвета. Например, известны «зеленое золото» (75% Au, 20% Ag, 5% In), сплав платины с индием (60% In и 40% Pt) золотисто-желтого цвета, «белое золото» и многие другие сплавы. Добавка индия к серебру предотвращает потускнение серебряных ювелирных изделий на воздухе.

Применение индия в стоматологии известно с 1934 г. При небольших добавках к материалам зубных пломб и протезов индий повышает их коррозионную стойкость и твердость. Добавка индия к материалу зубных протезов позволяет заменять золото большим количеством меди при их изготовлении. Соединения индия являются компонентами зубных цемента, порошков и паст для профилактики кариеса зубов.

Индиевые покрытия обладают прекрасной отражающей способностью и применяются в изготовлении высококачественных зеркал, необходимых для астрономических приборов (например, телескопов, регистрирующих слабый свет от далеких звезд), прожекторов, рефлекторов и других устройств с высокой измерительной точностью.

Первым применением **таллия** исторически оказался сульфат Tl_2SO_4 . Это вещество без вкуса и без запаха стало применяться в Германии как патентованный яд против грызунов. В настоящее время его применяют в составе инсектицидов и зооцидов.

Монокристаллы твердых растворов галогенидов TlBr — TlI и TlCl — TlBr (известные в технике как КРС-5 и КРС-6) используют для изготовления оптических деталей в приборах инфракрасной техники. Tl_2O входит в состав некоторых оптических стекол; сульфиды, окисульфиды, селениды, теллуриды — компоненты полупроводниковых материалов, использующихся при изготовлении фотосопротивлений, полупроводниковых выпрямителей. Водный раствор смеси муравьино- и малоновокислового таллия (так называемая тяжелая жидкость Клеричи) широко применяют для разделения минералов по плотности. Амальгама таллия ($\approx 8,5\%$ Tl), затвердевающая при -61°C , применяется в низкотемпературных термометрах. Металлический таллий используют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов, а также в кислородомерах для определения количества кислорода в воде. ^{204}Tl ($T_{1/2} = 3,56$ года) служит в качестве источника β -излучений в радиоизотопных приборах, предназначенных для измерения толщины покрытий и тонкостенных изделий.

Физиологическое воздействие

Бор — важный микроэлемент, необходимый для нормальной жизнедеятельности растений. Недостаток бора останавливает их развитие, вызывает у культурных растений различные болезни из-за нарушений окислительных и энергетических процессов в тканях, снижения биосинтеза необходимых веществ. Применяемые в сельском хозяйстве борные микроудобрения (борная кислота, бура и др.) повышают урожай, улучшают качество продукции и предотвращают ряд заболеваний растений.

Роль бора в животном организме не выяснена. В мышечной ткани человека содержится $(0,33-1) \cdot 10^{-4}\%$ бора, в костной ткани $(1,1-3,3) \cdot 10^{-4}\%$, в крови — до $0,13$ мг/л. Ежедневно с пищей человек получает $1-3$ мг бора. Токсичная доза составляет 4 г.

Бор в организме человека содержится в печени, почках, легких, лимфатических узлах, мышцах, мозге, семенниках, где является катализатором химических процессов. Наиболее «богата» им костная ткань.

Бор препятствует размягчению костной структуры, необходим для нормального роста и развития опорно-двигательной системы ребенка; в более старшем возрасте предотвращает заболевания суставов и позвоночника (артрита, артроза, остеохондроза).

Бор улучшает структуру костного скелета — регулирует активность паратгормона паращитовидной железы, благодаря чему улучшается обмен кальция, фтора и магния — основного «строительного материала» костных структур, предотвращает их избыточное выведение из организма. Кроме того, бор повышает уровни гормонов, в особенности, тестостерона и эстрогена, важных для целостности костной структуры. Особенно полезен бор женщинам в постклимактерическом периоде, когда повышается риск развития остеопороза. Бор влияет также на преобразование в организме витаминов группы *D*, что увеличивает способность организма усваивать кальций. Таким образом, бор поддерживает здоровье костной системы, снижает остроту симптомов артрита.

В организме бор участвует в ферментативных процессах — связываясь с активными центрами ферментов, вызывает их ингибирование, регулируя, таким образом, ферментативную активность.

Бор нормализует обмен нуклеиновых кислот, способствует образованию нуклеиновых кислот, участвуя в образовании исходных соединений для их синтеза. Таким образом, он поддерживает и стимулирует синтез белковых веществ, что способствует обновлению клеток всех органов и тканей организма.

Бор предотвращает почечно-каменную болезнь, способствуя снижению в моче количества оксалатов, которые в комплексе с кальцием образуют почечные камни.

Алюминий входит в состав тканей животных и растений. В органах млекопитающих животных обнаружено от 10^{-3} до $10^{-5}\%$ Al (в расчете на сырое вещество). Алюминий накапливается в печени, поджелудочной и щитовидной железах. В растительных продуктах содержание алюминия колеблется от 4 мг/кг сухого вещества (картофель) до 46 мг/кг (желтая репа), в продуктах животного происхождения — от 4 мг/кг (мед) до 72 мг/кг сухого вещества (говядина). В суточном рационе человека содержание алюминия достигает 35–40 мг. Известны организмы — концентраторы алюминия, например плауны (*Lycopodiaceae*), содержащие в золе до 5,3% Al, моллюски (*Helix* и *Lithorina*), в золе которых 0,2–0,8% Al. Образуя нерастворимые соединения с фосфатами, алюминий нарушает питание растений (поглощение фосфатов корнями) и животных (всасывание фосфатов в кишечнике).

Предполагают, что использование алюминиевой посуды способствовало проникновению этого элемента в организм человека. Алюминий содержится в очень малой дозе в сыроворотке крови, легких, печени, почках, костях, волосах, ногтях и даже в структуре нервных оболочек человека. Считается, что механизм воздействия ионов Al^{3+} состоит в замещении им катионов магния и калия, которые достаточно распространены в организме человека. Ионные радиусы ионов алюминия, магния и калия близки. Алюминий может блокировать активные центры ферментов, участвующих в кроветворении, тормозить синтез гемоглобина в результате конкуренции между ионами железа и алюминия в реакции комплексообразования с порфиринами (азотосодержащими лигандами).

Для лечения повышенной кислотности желудка назначают препарат алюмогель, являющийся гидроксидом алюминия. Алюмогель создает в желудке человека за счет амфотерности свойств $pH \approx 5$, т.е. слабокислую среду. При этом рекомендуют ограничивать прием пищи с повышенным содержанием фосфора (мозг, печень и т.д.), поскольку в кишечнике ионы алюминия могут перейти в малорастворимую соль — фосфат алюминия, что затруднит усвоение фосфора организмом и может привести даже к отложению солей и камней. Соли алюминия оказывают вяжущее действие. Так, 8%-ный раствор ацетата алюминия $Al(CH_3COO)_3$ (жидкость Бурова) и алюминиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ обладают вяжущим действием. Квасцы применяют для полосканий, примочек (в случае ушибов и при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи), а также для скорейшего свертывания гемоглобина при порезах как кровоостанавливающие средства.

О роли **галлия** в жизнедеятельности человека и животных практически ничего не известно. Существует предположение, что галлий играет определенную роль в метаболизме организма. Контакт кожи с галлием приводит к тому, что сверхмалые дисперсные частицы металла остаются на ней. Внешне это выглядит как серое пятно. Имелись сообщения о развитии дерматитов при контакте с галлием. Содержание галлия в организме человека очень низкое — 10^{-6} – $10^{-5}\%$. Представляет некоторый интерес гипотеза о причинах накопления галлия в угольных отложениях Англии, согласно которой это является следствием биологических процессов. Полагают, что галлий играет важную роль в нормальном произрастании грибка *Aspergillus*, состоящего в близком

родстве с плесенью, вырабатывающей пенициллин. Кроме того, галлий имеет существенное значение в жизнедеятельности небольшого болотного растения *Lemna minor*.

О биологической роли **индия** почти нет сведений, известно лишь, что индий в следовых количествах имеется в зубной ткани, и в больных зубах (кариозных) его концентрация значительно ниже, чем в здоровых. Сведения о токсикологии индия противоречивы, но, скорее всего, при введении в желудок и внутривенно индий малотоксичен. Пыль индия вредна. ПДК индия в воздухе 0,1 мг/м³ (США) и 4 мг/м³ (Россия). Пыль индия и его соединений может вызвать воспалительные и склеротические поражения легких, вредно действует на печень и селезенку. Растворимые соединения индия раздражают кожу, глаза, слизистые оболочки.

Металлический **таллий** и его соединения являются высокотоксичными веществами и требуют строгого контроля над их применением и при утилизации отходов. Соединения таллия умеренно токсичны для растений и высоко токсичны для млекопитающих и человека. Токсичность таллия связана с нарушением баланса ионов натрия и калия. Одновалентный таллий образует прочные соединения с серосодержащими белками и подавляет активность ферментов, содержащих тиольные группы. Таллий нарушает функционирование различных ферментных систем, ингибирует их и препятствует синтезу белков. Токсичность его соединений для человека выше, чем свинца и ртути. ПДК таллия в воде составляет 0,0001 мг/л, для соединений таллия в воздухе рабочих помещений ПДК не более 0,01 мг/м³, в атмосферном воздухе — 0,004 мг/м³.

Таллий постоянно присутствует в тканях растений и животных. Его среднее содержание в организмах животных $4 \cdot 10^{-5}\%$. У млекопитающих таллий хорошо всасывается из желудочно-кишечного тракта, накапливаясь главным образом в селезенке и мышцах. У человека ежедневное поступление таллия с продуктами питания и водой составляет около 1,6 мкг, с воздухом — 0,05 мкг. Смертельная доза таллия в зависимости от индивидуальной восприимчивости колеблется от 6 до 40 мг/кг веса.

Отравления таллием и его соединениями возможны при их получении и практическом использовании. Таллий проникает в организм через органы дыхания, неповрежденную кожу и пищеварительный тракт. Выводится из орга-

низма в течение длительного времени, преимущественно с мочой и калом. Острые, подострые и хронические отравления имеют сходную клиническую картину, различаясь выраженностью и быстротой возникновения симптомов. В острых случаях через сутки-двое появляются признаки поражения желудочно-кишечного тракта (тошнота, рвота, боли в животе, понос, запор) и дыхательных путей. Через две-три недели наблюдаются выпадение волос, явления авитаминоза (сглаживание слизистой оболочки языка, трещины в углах рта и т.д.). В тяжелых случаях могут развиваться полиневриты, психические расстройства, поражения зрения и др. При отравлении таллием часто ставятся неправильные первичные диагнозы: грипп или желудочно-кишечная инфекция.

Так как по поведению в организме таллий похож на щелочные металлы, то в качестве антидота (противоядия) при отравлении таллием применяется феррацин — вещество, используемое для выведения из организма радиоактивного цезия, или серосодержащая аминокислота — цистеин $\text{HS} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$.

Глава 23

ГРУППА 14

Группа 14 Периодической системы элементов включает углерод ${}_6\text{C}$, кремний ${}_{14}\text{Si}$, германий ${}_{32}\text{Ge}$, олово ${}_{50}\text{Sn}$, свинец ${}_{82}\text{Pb}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

В ряду $\text{C} - \text{Si} - \text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ элементы настолько различаются по своей химической природе и реакционной способности, что при изучении их свойств и свойств их соединений элементы группы 14 целесообразно подразделять на две подгруппы: *подгруппу углерода* — углерод и кремний и *подгруппу германия* — германий, олово и свинец (постпереходные элементы).

Углерод известен с глубокой древности. Древесный уголь служил для восстановления металлов из руд, алмаз — как драгоценный камень. Значительно позднее стали применять графит для изготовления тиглей и карандашей.

В 1778 г. К. Шееле обнаружил, что при нагревании угля с селитрой KNO_3 выделяется углекислый газ CO_2 . Химический состав был установлен в результате опытов А. Лавуазье (1772 г.) и С. Теннанта (1797 г.) по изучению горения алмаза и графита на воздухе, доказавших, что одинаковые количества алмаза и угля дают при окислении равные количества углекислого газа. Углерод был назван химическим элементом А. Лавуазье в 1789 г. с латинским названием *carboneum* (*карбонеум*) от лат. *carbo* — уголь и обозначен символом элемента C.

Соединения **кремния**, широко распространенные на земле, были известны человеку со времен каменного века. Использование каменных орудий для труда и охоты продолжалось несколько тысячелетий. Применение соединений кремния, связанное с их переработкой, в том числе изготовление стекла, началось в III тысячелетии до н.э.

(в Древнем Египте). Известное соединение кремния — диоксид SiO_2 (кремнезем) в XVIII в. считали простым телом и относили к «землям» (что и отражено в названии). Сложность состава кремнезема установил И. Я. Берцелиус. Он же впервые в 1825 г. получил элементарный кремний из тетрафторида кремния SiF_4 , восстанавливая последний металлическим калием. Новому элементу было дано название «**силиций**» (от лат. *silex*, *силекс* — камень). Русское название ввел Г. И. Гесс в 1834 г. В кристаллической форме кремний был получен А. Девилом в 1854 г.

Элемент **германий** был предсказан Д. И. Менделеевым (как эка-кремний) и открыт в 1885 г. немецким химиком К. Винклером при анализе минерала аргиродита Ag_8GeS_6 . Назван в честь Германии, родины К. Винклера.

Сплавы **олова** с медью — бронзы — были известны уже в IV тысячелетии до н.э., а чистый металл получали в V тысячелетии до н.э. В древнем мире олово возили из Персии. Из него делали украшения, посуду, бытовую утварь. Происхождение названий *stannum* (лат.) и **олово** точно не установлено. Латинское название *stannum*, по-видимому, связано с санскритским словом *ста*, означающим твердый, и первоначально относилось к сплаву свинца с серебром, а позднее к другому, имитирующему его сплаву, содержащему около 67% олова. К IV в. н.э. этим словом стали называть олово. Слово олово — общеславянское, имеющее соответствия в балтийских языках (ср. лит. *alavas*, *alvas* — олово, прусск. *alweis* — свинец). Оно является суффиксальным образованием от корня *ol-* (ср. древневерхненемецкое *elo* — желтый, лат. *albus* — белый и пр.), так что металл назван по цвету. В англоязычной литературе для названия олова используется слово *tin*. Химический символ олова Sn читается *стан-нум*.

Свинец (англ. *Lead*, фр. *Plomb*, нем. *Blei*) известен с III—II тысячелетий до н.э. в Месопотамии, Египте и других древних странах, где из него изготавливали большие кирпичи (чушки), статуи богов и царей, печати и различные предметы быта. Он мягок и легкоплавок. Из свинца делали бронзу, а также таблички для письма острым твердым предметом. По десятибалльной «алмазной» шкале Мооса сравнительная твердость элемента Z 82 определяется цифрой 1,5. В Средние века благодаря своему тяжелому весу свинец играл особую роль в алхимических операциях, ему приписывали способность легко превращаться в золото. Вплоть

до XVII в. свинец нередко путали с оловом. На древнеславянских языках он именовался оловом; что сохранилось в современном чешском языке (*Olovo*). Латинское *Plumbum* некоторые исследователи связывают с санскритским *bahumala* (очень грязный). В XVII в. различали *Plumbum album* (белый свинец, т.е. олово) и *Plumbum nigrum* (черный свинец). В алхимической литературе свинец имел множество названий, часть которых принадлежала к тайным. Неясно происхождение русского слова свинец. Это название связывают иногда со словом вино, так как у древних римлян (и на Кавказе) вино хранили в свинцовых сосудах, придававших ему своеобразный вкус.

Элементы группы 14 принадлежат к числу *p*-элементов с внешней электронной конфигурацией атомов ns^2np^2 . В соединениях они могут проявлять степени окисления от -4 до $+4$. Наблюдается постепенное изменение свойств элементов: атомы углерода и кремния проявляют свойства типичных неметаллов, для германия характерны промежуточные свойства, а олово и свинец являются типичными металлами. С увеличением атомного номера в каждой подгруппе уменьшается электроотрицательность элементов. Для элементов углерода и кремния характерны ковалентные соединения, для олова и свинца — ионные.

В ряду $C - Si - Ge - Sn - Pb$ наблюдается монотонное изменение свойств от неметаллических к металлическим, уменьшается устойчивость соединений с элементами в высшей степени окисления $+4$ и возрастает стабильность соединений с низшей степенью окисления $+2$. Это связывают с достаточно легкой деформируемостью электронных оболочек постпереходных металлов и дополнительной поляризацией валентных связей. Для C , Si и Ge не характерно образование катионов, Sn и Pb легко образуют катионы Sn^{2+} и Pb^{2+} .

Об усилении металлических свойств свидетельствуют изменения кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов в степени окисления $+4$ при переходе от углерода к свинцу:

CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2
кислотные	слабо- кислотные	амфотер- ные	амфотерные с преобла- данием основных	

Кислотные свойства соответствующих гидроксидов изменяются аналогично.

У оксидов элементов в ряду углерод — свинец в степени окисления +2 усиливается основной характер и устойчивость. В табл. 23.1 приведены некоторые физико-химические свойства элементов группы 14.

При перемещении сверху вниз по группе 14 возрастают атомные радиусы элементов. Углерод существует в форме графита, алмаза и др. Кремний и германий имеют каркасную кристаллическую структуру, а олово и свинец образуют гранецентрированную кубическую металлическую структуру. Температуры плавления и кипения плавно понижаются и сильно уменьшаются у двух металлов (олово и свинец) в связи с делокализацией электронов внешних атомных оболочек. Ослабляются последовательно ковалентные связи между атомами и соответственно уменьшаются температуры плавления и кипения.

Элементы подгруппы германия (Ge, Sn, Pb) содержат на предвнешней электронной оболочке 18 электронов и относятся к постпереходным элементам. В шестом периоде между лантаном и свинцом находятся десять *d*-элементов, но лантанидное сжатие практически почти не повлияло на размер радиусов атомов свинца.

Таблица 23.1

Некоторые физико-химические свойства элементов группы 14

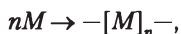
Элемент	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{82}\text{Pb}$
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Радиусы атомов и ионов, нм					
Э^0	0,077	0,117	0,122	0,140	0,146
Э^{2+} (КЧ = 6)	—	—	0,073	0,118	0,119
Э^{4+} (КЧ = 4)	0,015	0,026	0,039	0,055	0,065
Э^{4+} (КЧ = 6)	0,016	0,040	0,053	0,069	0,077
Потенциалы ионизации, эВ					
I_1	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
I_2	24,38	16,35	15,30	14,63	15,03
I_3	47,93	33,49	34,22	30,50	31,94
I_4	64,49	45,14	45,10	40,73	42,32
Электроотрицательность по Полингу	2,5	1,8	2,0	1,8	1,55

Окончание табл. 23.1

Элемент	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{82}\text{Pb}$
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{э}^{2+}/\text{э}^0}$, В	—	—	0,00	−0,136	−0,126
Температура плавления, °С	3730 (алмаз)	1410	937	232	327
Температура кипения, °С	4830 (алмаз)	2680	2830	2270	1730
Плотность, г/см ³	3,51 (алмаз) 2,26 (графит)	2,33	5,32	7,3	11,4
Степень окисления	−4; 0; +2; +4	−4; 0; +2; +4	−4; 0; +2; +4	0; +2; +4	0; +2; +4

Углерод и кремний (С и Si) обладают особыми свойствами, благодаря которым они могут образовывать различные по составу, строению и свойствам соединения. Углерод образует углеродсодержащие полимеры, а кремний — кремнийорганические полимеры. Орбитали этих атомов, на которых находятся четыре валентных электрона, подвергаются гибридизации (с выигрышем в энергии образования при распаривании ns^2 -электронов), образуя четыре sp^3 -орбитали с тетраэдрической конфигурацией, благодаря которым они могут образовывать различные по составу, строению и свойствам соединения.

Три sp^2 -орбитали атомов углерода, имеющие плоскостную ориентацию (валентный угол 120°), создают двойную связь за счет p - p -перекрывания, называемого π -связью. Две sp -орбитали, имеющие линейную ориентацию (валентный угол 180°) образуют соединения с тройной связью за счет двойного p - p -перекрывания электронных орбиталей двух атомов углерода. Уникальность свойств атомов углерода состоит в возможности образования не только простых ковалентных связей, но и двойных, и тройных связей. Соединения углерода с двойными и тройными связями могут вступать в реакции полимеризации, создавая цепи атомов углерода за счет раскрывания π -связей по схеме



где M — мономер; n — степень полимеризации.

Принято, что химическая связь C — H не полярна, т.е. атомы не несут ни отрицательного, ни положительного (δ^- , δ^+) частичных зарядов, хотя имеется некоторая определенная разность электроотрицательностей: $\Delta\text{ЭО} = 2,5 - 2,1 = 0,4$ между атомами углерода и водорода. Очевидно, что несколько большим сродством к электрону обладает атом углерода. Однако индукционный или индуктивный эффект $I_{\text{C-H}}$ такого взаимодействия в теории строения органических соединений принимается за ноль. Ковалентную связь атомов углерода с другими атомами в гетероатомных соединениях обозначают стрелкой, направленной от более электроположительного атома углерода к менее электроположительному атому. Например:



Частичные заряды атомов обозначают буквой δ (греч. дельта). Ковалентная химическая связь в реакциях может разрываться по гомолитическому и гетеролитическому механизмам:



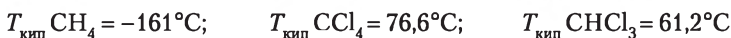
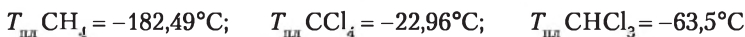
гомолитический разрыв связи



гетеролитический разрыв связи

с образованием частиц с неспаренными электронами (радикал — частица с неспаренным электроном) при гомолитическом разрыве или с образованием карбокатиона и карбаниона при гетеролитическом разрыве.

В гетероатомных соединениях углерода обычно структура веществ молекулярная, и поэтому их характеризуют низкие $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$, например:



Среди углеродсодержащих веществ имеются практически нелетучие, тугоплавкие вещества, например карбиды переходных металлов. В последних электронная плотность практически полностью смещена в сторону атомов углерода. Карбиды CaC_2 и Al_4C_3 состоят из ионов $\text{Ca}^{2+}\text{C}_2^{2-}$ и $\text{Al}^{3+}\text{C}_3^{4-}$.

Нахождение в природе

Среднее содержание **углерода** в земной коре составляет $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в атмосфере (в виде CO_2) — $0,012\%$ по массе. По распространенности в природе углерод зани-

мает одиннадцатое место. В космосе углерода довольно много. На Солнце он занимает четвертое место после водорода, гелия и кислорода. Атмосфера планеты Венера почти целиком состоит из газа CO_2 . Этот газ преобладает и в атмосфере Марса. А в атмосфере Сатурна, Юпитера, Урана и Нептуна доминирует метан CH_4 . Углерод обнаружен в составе метеоритов и комет. На Земле он содержится в горючих ископаемых: каменных и бурых углях, торфе, горючих сланцах, нефти и природных горючих газах. В свободном состоянии углерод известен в виде алмаза и графита. В состоянии соединений углерод входит в состав органических веществ (растения, животные и человек). В виде солей угольной кислоты и органических остатков находится в почве.

Наибольшая часть углерода земной коры содержится не в живых организмах, не в угле и нефти и т.д., а в двух неорганических соединениях — известняке CaCO_3 (карбонат кальция) и в смешанном карбонате — доломите $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Углерод входит в состав многих других минералов — мрамора (CaCO_3), малахита $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, минерала смитсонита ZnCO_3 и т.д. Есть углерод в магматических породах. Для химической промышленности неорганические соединения углерода представляют значительный интерес в качестве сырья, реже — как конструкционный материал.

Кремний — второй по распространенности на Земле элемент после кислорода. В земной коре кремний играет такую же первостепенную роль, как углерод в животном и растительном мире. Кремний является ближайшим аналогом углерода. Содержание кремния в земной коре составляет 27,6% по массе. Его важнейшие минералы: кремнезем SiO_2 (песок, горный хрусталь, кварц, кремль, аметист и др.); полевые шпаты $\text{Kat}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, где Kat — катионы натрия, калия, бериллия; каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$; слюды $\text{Kat}_1 \cdot \text{Kat}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_6$, где Kat_1 — K, Na; Kat_2 — Al, Mg, Fe, Li. Общее число минералов, содержащих кремнезем, превышает 400. Кроме того, SiO_2 в небольших количествах содержится почти во всех растениях.

Общее содержание **германия** в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, т.е. больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Германий обнаружен на Солнце и в метеоритах. Германий есть на территории всех стран, но ни одна страна не располагает его промышленными месторождениями. Он очень рассеян. Минералы, в которых германия

более 1% — германит Cu_3GeS_4 (6,2—10,2%, Германия), аргиродит Ag_8GeS_6 (3,65—6,93%) и другие, открытые в последнее время, в том числе статтит $\text{FeGe}(\text{OH})_6$ и рениерит $\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})(\text{As, S})_4$ (5,46—7,80%) (Германия, Боливия, Южная Африка) — большая редкость. Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов: в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых оксидных минералах (хромите, магнетите, рутиле и др.), в гранитах и базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти. В США, Италии, Германии и некоторых других странах основной источник германия — побочные продукты переработки медно-свинцово-цинковых сульфидных руд; в Заире и Намибии — полиметаллической руды. В золе бурых углей германия содержится от 0,0005 до 0,34%, в золе каменных углей — от 0,001 до 1—2%.

Олово — редкий рассеянный элемент. По распространенности в земной коре оно занимает 47-е место. Содержание олова в земной коре составляет, по разным источникам, от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде его лишь $3 \cdot 10^{-7}\%$. Среди минералов промышленное значение имеют касситерит или «оловянный камень» SnO_2 (от 67 до 75% Sn и примеси соединений Cu, Zn, Pb, As, Sb, Bi, Fe, S) и станнин или оловянный колчедан $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (до 27,5% Sn). «Оловянный камень» встречается либо в виде включений в другие породы, например в гранит (россыпные месторождения), либо перемешанным с песком или глиной. Остальные 14 минералов олова встречаются намного реже и промышленного значения не имеют. Мировые месторождения касситерита разрабатывают в Юго-Восточной Азии; в основном, в Индонезии, Малайзии и Таиланде. Другие важные месторождения касситерита находятся в Южной Америке (Бразилия и Боливия), в Китае и Австралии. В России оловянные руды добываются на Дальнем Востоке и в Якутии.

Руды, из которых выплавляют олово в настоящее время, сложны по составу: кроме олова (в виде оксида или сульфида) в них обычно присутствуют кремний, железо, свинец, медь, цинк, мышьяк, алюминий, кальций, вольфрам и другие элементы. Нынешние оловянные руды редко содержат больше 1% Sn, а россыпи — еще меньше: 0,01—0,02% Sn. Это означает, что для получения 1 кг олова необходимо добыть и переработать по меньшей мере 1 ц руды.

Содержание **свинца** в земной коре составляет $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде — $3 \cdot 10^{-9}\%$ (0,03 мкг/л), в речных водах — 0,2–8,7 мкг/л. Из природных вод свинец отчасти сорбируется глинами и осаждается сероводородом, поэтому он накапливается в морских илах с сероводородным заражением и в образовавшихся из них черных глинах и сланцах. Природный фон по содержанию свинца в атмосфере Земли составляет $2 \cdot 10^{-9} - 5 \cdot 10^{-4}$ мкг/м³. Самородный свинец встречается редко, например, в Киргизских степях и на Урале. Он входит в состав 80 различных минералов. Важнейший минерал — галенит или «свинцовый блеск» (PbS) содержится преимущественно в сульфидных полиметаллических рудах. Небольшое промышленное значение имеют минералы англезит (PbSO₄), церуссит — белая свинцовая руда (PbCO₃), крокоит — красная свинцовая руда (PbCrO₄), вульфенит — желтая свинцовая руда (PbMoO₃) и штольцит (PbWO₃) (Россия, Северная Америка и Мексика, Германия). Свинец всегда содержится в рудах урана и тория. Спектроскопические исследования указывают на присутствие свинца в солнечной атмосфере.

Простые вещества. Получение

Углерод (элемент Z 6, C). Углерод имеет два стабильных изотопа — ¹²C и ¹³C. Содержание этих изотопов в природном углероде равно соответственно 98,93 и 1,07%. Известны также 13 радиоактивных изотопов углерода (от ⁸C до ²²C), из которых один — ¹⁴C — встречается в природе. Он образуется при облучении ¹⁴N нейтронами по следующей реакции:



Нуклид углерода-14 образуется в атмосфере из атмосферного азота под действием космического излучения. С небольшой скоростью углерод-14 образуется и в земной коре.

Измерение радиоактивности органических веществ растительного и животного происхождения, обусловленной нуклидом ¹⁴C, применяется для радиоуглеродного анализа возраста старинных предметов и природных образцов. В живом организме ¹⁴C находится в равновесии с окружающей средой. После гибели организма он перестает обмениваться углеродом со средой, и содержание ¹⁴C начинает медленно уменьшаться (его период полураспада равен 5570 лет). Измеренная удельная активность ¹⁴C в образце может быть однозначно связана с временем, прошедшим с момента гибели организма.

С помощью радиоуглеродного анализа, разработанного известным физиком, лауреатом Нобелевской премии Ф. У. Либби, ученые смогли довольно точно датировать возраст углеродсодержащих пород, археологических находок, геологических событий. Так, радиоуглеродные измерения показали, что за 40 тыс. лет на Земле было три ледниковых периода, а самый последний — примерно 10 400 лет назад.

Простое вещество — углерод существует в нескольких *аллотропных модификациях*: алмаз, графит, лонсдейлит, карбин и фуллерены, графен. **Аллотропия** — это явление существования химического элемента в виде нескольких простых веществ, отличающихся строением и свойствами. Если эти структуры различаются числом атомов или структурой кристаллов, то такая аллотропия может быть отнесена к разновидности *полиморфизма*. Именно поэтому аллотропные модификации углерода в литературе называются полиморфными.

Алмаз (тур. *elmas*, от греч. *adamas* — непреклонный, твердый) — минерал класса самородных неметаллов, одна из полиморфных модификаций углерода. Структура алмаза атомная координационная, гранецентрированная, кубическая, вид симметрии — гексаоктаэдрический. Каждый атом углерода образует двухэлектронные ковалентные связи с четырьмя атомами углерода, которые находятся в вершинах тетраэдра (рис. 23.1). Каждый атом

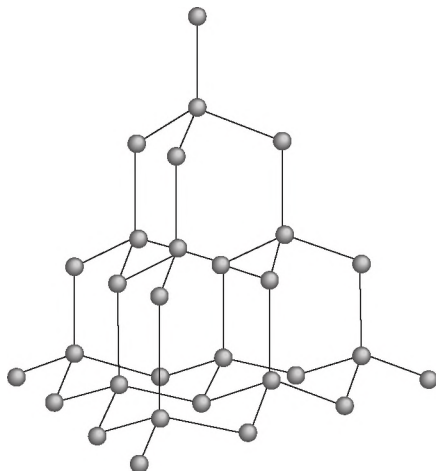


Рис. 23.1. Схема расположения атомов углерода в алмазе

углерода sp^3 -гибридизован и образует простые σ -связи. Такая система оказывается чрезвычайно устойчива, между валентными электронами минимально отталкивание.

Алмаз состоит почти из чистого углерода (96—99,98%), содержание золы в остатке после сжигания прозрачных и бесцветных кристаллов составляет 0,02—0,05% и 1,00—19,30% для окрашенных. В составе золы находят оксиды: SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Al_2O_3 . Кристаллическая карбоная и полимерная структура алмаза характеризуется очень высокой $T_{пл}$ (выше 3300°C сублимируется). В парах атомы углерода образуют димерные молекулы C_2 , аналогично N_2 , O_2 , F_2 и т.д. Алмаз диамагнетик. О жесткой структуре алмаза свидетельствует малое значение энтропии 2,4 Дж/(К · моль). В алмазе длина ковалентной связи C — C составляет 0,154 нм, как в предельных углеводородах (алканах). При комнатной температуре и нормальном давлении структура алмаза стабильна. Заметное превращение алмаза в графит наблюдается при температуре выше 1400°C в вакууме или в атмосфере благородного газа.

Крупнейший алмаз «Куллинан» весил 621 г, из него было изготовлено 105 бриллиантов. Мировая добыча алмазов исчисляется десятками миллионов каратов (вес одного карата — 0,2 г), из которых 90% расходуются на технические нужды.

С середины XX в. разрабатывались *in vitro* (лат. *in vitro* — букв. в колбе) и в ряде стран велись успешные работы по промышленному синтезу искусственных алмазов. В декабре 1954 г. американская фирма «Дженерал электрик» сообщила, что сотрудники этой фирмы Холл, Банди и другие получили искусственные алмазы в виде мелких треугольных пластин. Процесс синтеза вели под давлением порядка 100 тыс. атм. и при температуре 2600°C с применением в качестве катализатора металлического тантала. По этому методу алмаз из графита получили на тонкой пленке карбида тантала, образовывавшейся в ходе алмазного синтеза. Ранее в феврале 1953 г. первые искусственные алмазы получила группа Э. Г. Лундблада (Швеция), но шведские ученые не торопились с публикацией результатов своих трудов.

В нашей стране эту работу возглавили В. Н. Бакуль и академик Л. Ф. Верещагин. По отечественной технологии (температура 1500°C, давление 200 МПа) было изготовлено 2000 каратов (400 кг) синтетических алмазов. Сейчас в нашей стране выпускается столько технических алмазов,

сколько требуется технике. Известно, например, что в середине 1970-х гг. Горьковский автомобильный завод расходовал в год до 400 тыс. каратов (около 80 кг) искусственных алмазов, примерно столько же — Сестрорецкий инструментальный завод и некоторые другие предприятия. В мире производятся синтетические алмазы ювелирного качества, однако они обходятся намного дороже природных.

Графит (от греч. *grapho* — пишу) — серо-черная, непрозрачная, жирная на ощупь, чешуйчатая, очень мягкая масса с металлическим блеском, плотностью 2,09—2,25 г/см³; твердостью по шкале Мооса — 1—2. При комнатной температуре и нормальном давлении графит термодинамически стабилен. При атмосферном давлении и температуре около 3700°C графит возгоняется. Длина связи C — C в графите меньше, чем в алмазе (0,142 нм, как в бутadiене-1,3), а расстояния между слоями, расположенными параллельно друг другу или друг над другом составляют 0,335 нм, что мешает взаимодействию структур на атомарном уровне и создает предпосылку получения **соединений внедрения или интеркаллятов (графитидов)**. Внедряться могут галогены, некоторые металлы и сложные соединения. Атомы углерода в графите *sp*²-гибридизованы и C — C связи расположены по отношению друг к другу под углом 120°, чем обусловлена прочность ковалентных связей. Полагают, что графит образует плоские шестизвенные циклы и шесть *p*-электронов в цикле делокализуются с образованием единой *6p*-электронной орбитали, что энергетически может быть оправдано. Четвертый электрон от каждого атома углерода находится на негибридизованной *2p*-орбитали, которая имеет плоскость симметрии перпендикулярно плоскости слоев графита. Таким образом, связи между атомами углерода одной и той же плоскости в решетке графита имеют ковалентный характер, а между атомами углерода разных плоскостей связи считают металлическими (на рис. 23.2 — пунктирные линии). Наличием металлических связей обусловлена высокая электропроводность графита (10% от электропроводности ртути) и его хорошая теплопроводность (в три раза больше, чем у ртути). Вместе с тем структура графита имеет отношение к молекулярному типу, так как наличие в кристалле плоскостей спайности позволяет рассматривать его как ряд гигантских плоских частиц, сравнительно слабо связанных друг с другом меж-

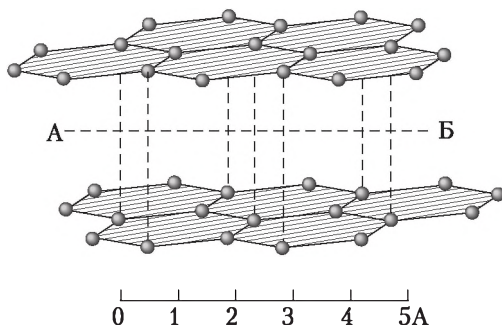


Рис. 23.2 Схема расположения атомов С в графите

молекулярными силами. Поэтому графит легко расслаивается. В поперечном направлении разорвать графит весьма сложно — противодействуют химические связи. В технике графит получают нагреванием углей или нефтяного кокса до температуры 2200—2800°C.

Для углерода в твердом состоянии (каменный и древесный уголь, кокс, сажа) характерно состояние с неупорядоченной структурой — так называемый **аморфный углерод**, который не представляет собой самостоятельной модификации; в основе его строения лежит структура мелкокристаллического графита. Нагревание некоторых разновидностей аморфного углерода выше 1500—1600°C без доступа воздуха вызывает их превращение в графит. Физические свойства аморфного углерода очень сильно зависят от дисперсности частиц и наличия примесей. Плотность, теплоемкость, теплопроводность и электропроводность аморфного углерода всегда выше, чем графита. Рентгеноструктурный анализ показал, что аморфный углерод — это тот же графит, т.е. он имеет кристаллическую структуру полимерного строения C_n , где n — степень полимеризации.

Гексагональной кристаллической модификацией углерода является аллотропная модификация — **лонсдейлит**, найденный в метеоритах и искусственно полученный при 900°C при высоком давлении. Плотность лонсдейлита — 3,51 г/см³ (такая же, как у алмаза).

Гексагональную решетку имеет и другая кристаллическая модификация углерода — **карбин**, мелкокристаллический порошок черного цвета плотностью 1,9—2,0 г/см³, в котором атомы углерода *sp*-гибридизованы. Карбин

построен из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу. Их строение было доказано с помощью физических и химических методов (В. В. Коршак, В. И. Касаточкин и др.). Карбин был синтезирован каталитическим дегидрированием ацетилена при 1000°C . Двойных связей в карбине нет, тройные связи чередуются с одинарными — $\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} -$. В 1970 г. геофизики из Института Карнеги обнаружили в метеоритном кратере Рис на территории Германии новый минерал, состоящий на 99,99% из углерода, представляющий собой природную разновидность синтезированного несколькими годами раньше карбина.

Полимер линейного строения, как и карбин, но содержащий двойные связи, был получен позже и назван **поликумуленом**. Исследования свойств поликумулена продолжаются (Институт горючих ископаемых РАН).

Испарением графит при действии лазерного излучения или в вольтовой дуге в атмосфере гелия получена иная аллотропная модификация углерода, названная **фуллеренами** (рис. 23.3). Природные фуллерены впервые были найдены в России в 1985 г. в районе Волховских озер. Фуллерены построены из шарообразных (C_{60}) или дынеобразных (C_{70}) молекул. Название дано по имени американского инженера Р. Б. Фуллера, разработавшего конструкции куполообразных крыш, построенных из 5- и 6-угольников. Фуллерены имеют полое строение, по поверхности покрытое пяти- и шестиугольниками из атомов углерода. Молекула C_{60} содержит 12 пяти- и 20 шестиугольников, молекула C_{70} состоит из 25 шестиугольников. Химические и физиологические свойства фуллеренов изучаются. Фуллерены растворимы в бензоле (старинное правило: подобное растворяется

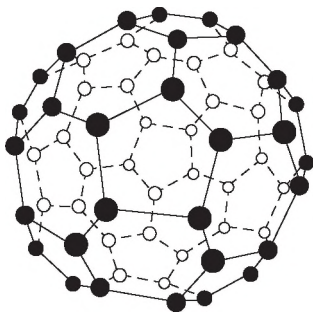


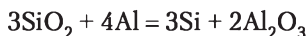
Рис. 23.3. Расположение атомов С в фуллеренах

в подобном). Они реагируют со щелочными металлами, например, получены сверхпроводящее соединение состава K_3C_{60} и другие аддукты щелочных металлов. Фуллерены присоединяют галогены, фосфор. Получены гидриды составов $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}H_{60}$. Цена на фуллерены достаточно высока и составляет примерно 25 долл./г C_{60} чистотой 99,5%; C_{70} чистотой 98% значительно дороже и стоит около 270 долл./г.

Кремний (элемент Z 14, Si) — образует темно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранецентрированную решетку типа алмаза с плотностью 2,33 г/см³. Аморфный кремний — порошок бурого цвета. В природе элемент представлен тремя стабильными изотопами: ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). Известны радиоактивные изотопы атомов кремния с массовыми числами 25—27 и 31—33 а.е.м.

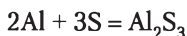
В кристаллической структуре атом кремния окружен четырьмя атомами, с которыми он связан ковалентно, и находится в состоянии sp^3 -гибридизации. При очень высоких давлениях получена новая (по-видимому, гексагональная) модификация элемента с плотностью 2,55 г/см³. Кремний диамагнитен. Его твердость по Моосу — 7,0 (царапает стекло). Кремний — хрупкий материал; заметная пластическая деформация его начинается при температуре выше 800°C. Он является полупроводником с проводимостью *p*-типа (с добавками B, Al, In или Ga) или *n*-типа (добавки: P, Bi, As или Sb). Ширина запрещенной зоны по электрическим измерениям составляет 1,21 эВ при 0 К и снижается до 1,119 эВ при 300 К. Электрические свойства кремния очень сильно зависят от примесей. В сравнении с углеродом у кремния больше размер атомов, меньше энергия ионизации и электроотрицательность (см. табл. 23.1). Он имеет большее сродство к электрону и поляризуемость атомов.

Наиболее простым и удобным лабораторным способом получения элементарного кремния является восстановление диоксида кремния SiO_2 при высокой температуре металлами-восстановителями. Вследствие устойчивости диоксида кремния в качестве восстановителей применяют такие активные металлы, как магний и алюминий:



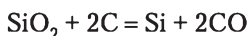
Способ восстановления металлов из их оксидов металлическим алюминием открыл русский химик Н. Н. Бекетов в 1865 г.

При восстановлении металлическим алюминием получают кристаллический кремний. Выделяющейся в процессе восстановления теплоты не хватает для расплавления продуктов реакции: кремния и оксида алюминия. Алюминий плавится при 2050°C. Для снижения температуры плавления продуктов реакции в реакционную массу добавляют серу при избытке алюминия. В реакции образуется легкоплавкий сульфид алюминия:

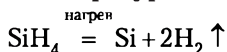


Капли расплавленного кремния опускаются на дно тигля.

Кремний технической чистоты (95–98%) получают в электрической дуге восстановлением кремнезема SiO_2 между графитовыми электродами.



Менее распространен метод термического разложения моносилана SiH_4 при температуре 400–800°C:



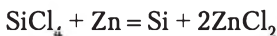
Полученный таким образом порошок представляет собой атомы кремния, окруженные полисиланами $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Дальнейшее прокаливание в вакууме с эвакуированием полисиланов позволяет получить порошок кремния достаточно высокой степени чистоты с размерами зерен 5–15 нм. Далее его уплотняют при нагревании до 1300°C в защитной среде. Порошковый кремний используют в порошковой металлургии, для получения карбида кремния SiC в качестве абразива и в производстве полупроводников.

В связи с развитием полупроводниковой техники разработаны методы получения чистого и особо чистого кремния. Это требует предварительного синтеза чистейших исходных соединений кремния, из которых кремний извлекают путем восстановления или термического разложения.

Чистый полупроводниковый кремний получают в двух видах: поликристаллический (восстановлением SiCl_4 или SiHCl_3 цинком или водородом, термическим разложением SiI_4 и SiH_4) и монокристаллический (бестигельной зонной плавкой и вытягиванием монокристалла из расплавленного кремния методом Я. Чохрального).

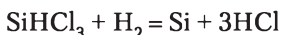
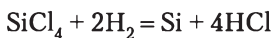
Сначала путем хлорирования технического кремния получают тетра- (SiCl_4) или трихлориды (SiHCl_3) силана

(SiH₄). Старейшим методом разложения тетрахлорида кремния является метод академика Н. Н. Бекетова, сущность которого можно представить уравнением реакции, протекающей в газовой фазе:

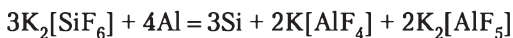


Здесь пары тетрахлорида кремния, кипящего при температуре 57,6°C, взаимодействуют с парами цинка.

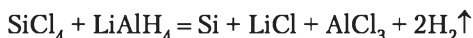
В настоящее время тетра- или трихлориды силана восстанавливают водородом. Реакция протекает по уравнению:



Кремний образуется в порошкообразном виде. Кремний высокой степени чистоты получают восстановлением комплексных соединений:



или восстановлением тетрахлорсилана алюмогидридом лития:



Применяют и йодидный способ получения кремния, аналогичный описанному ранее йодидному методу получения чистого титана.

Чтобы получить чистый кремний, его очищают от примесей зонной плавкой. Допустимое содержание примесей в полупроводниковом кремнии — 10⁻⁵—10⁻⁶% и даже меньше.

Для целого ряда полупроводниковых приборов предпочтительны полупроводниковые материалы, получаемые в виде монокристаллов, так как в поликристаллическом материале присутствуют неконтролируемые изменения электрических свойств. При выращивании монокристаллов пользуются методом Я. Чохральского, заключающимся в следующем: в расплавленный материал опускают стержень, на конце которого имеется кристалл данного материала; он служит зародышем будущего монокристалла. Стержень вытягивают из расплава с небольшой скоростью (до 1—2 мм/мин). В результате постепенного выращивания монокристалл нужного размера. Из него вырезают пластинки, используемые в полупроводниковых приборах.

Германий (элемент Z 32, Ge) — серебристого цвета, внешне похож на металл, твердый и хрупкий, поэтому его механическая обработка затруднительна. В природе встречаются пять изотопов германия: ^{70}Ge (20,52%), ^{72}Ge (27,42%), ^{73}Ge (7,76%), ^{74}Ge (36,54%), ^{76}Ge (7,76%). Первые четыре стабильны. Пятый радионуклид (^{76}Ge) испытывает двойной β -распад с периодом полураспада $1,58 \cdot 10^{21}$ лет. Известен целый ряд искусственных радиоизотопов германия с массовыми числами 58—89 а.е.м., из которых самые долгоживущие ^{68}Ge ($T_{1/2} = 270,8$ дня) и ^{71}Ge ($T_{1/2} = 11,26$ дня).

Кристаллическая структура германия алмазоподобна, при плавлении плотность увеличивается. По полупроводниковым свойствам германий похож на кремний, но ширина его запрещенной зоны $\Delta E = 0,78$ эВ, в то время как у кремния $\Delta E = 1,12$ эВ, а у углерода $\Delta E = 5,78$ эВ, что показывает проявление у германия в определенной степени металлических свойств (сравнимо с величиной запрещенной зоны ΔE свинца = 0,08 эВ).

В качестве сырья для получения германия используют побочные продукты переработки руд цветных металлов, золу от сжигания углей, некоторые побочные продукты коксохимического производства (например каменноугольную смолу и надсмольные воды). Германийсодержащее сырье обогащают методами флотации (магнитным или др.), после чего получают концентрат германия. При пирометаллургическом способе переработки процесс обычно проводят при 800—1800°C в восстановительной атмосфере (CO , H_2) в присутствии серы (или H_2SO_4 , либо сульфатов щелочных или щелочноземельных металлов). При этом германий частично или полностью переходит в газовую фазу в виде GeO , GeO_2 , GeS , GeS_2 , Ge , которые улавливаются вместе с другими летучими компонентами и пылью.

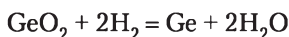
Содержащие германий «пыли», получающиеся при переработке руд цветных металлов, обычно обрабатывают разбавленным раствором H_2SO_4 . Из растворов выделяют концентрат германия (соосаждением с другими элементами, например, с Fe в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при pH 4,8—5,4), который затем сушат, обжигают, обрабатывают концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой и извлекают дистилляцией образовавшийся тетрахлорид GeCl_4 . По другому способу из сернокислых растворов германий также выделяют методом ионного обмена с использованием в качестве элюента хлороводородной (соляной) кислоты. Солянокис-

лый раствор подвергают дистилляции с получением GeCl_4 ; либо растворенный тетрахлорид гидролизуют раствором щелочи до GeO_2 .

При переработке коксующихся углей германий частично (5—10%) попадает в смолу и надсмольную воду, откуда его извлекают в виде комплекса с таннином, затем сушат и обжигают (400—500°C). При этом получают концентрат, содержащий 30—40% германия, из которого выделяют германий также в виде тетрахлорида GeCl_4 . При сжигании углей или при их газификации германий возгоняется вместе с летучими частями золы. Золу подвергают восстановительной плавке с флюсом и коллектором германия — CuO или Fe_2O_3 . Полученный сплав Cu или Fe с германием растворяют в водном растворе FeCl_3 в токе сухого Cl_2 ; подкисляют раствор H_2SO_4 и в итоге извлекают германий опять в виде GeCl_4 . По другому способу пыль сплавляют с NaOH , плав выщелачивают водой, очищают раствор от примесей Al и Si и выделяют оксид германия(IV) GeO_2 , образовавшийся в результате гидролиза.

Из золы, богатой германием (более 1%), его извлекают обработкой 31%-ной хлороводородной (соляной) кислотой при 105—110°C. Золу, содержащую менее 1% германия, подвергают пирометаллургической обработке в электрических или циклонных печах; сублимат выщелачивают концентрированной HCl либо разбавленной H_2SO_4 . Из раствора германий выделяют соосаждением, ионным обменом, цементацией или другими способами.

Для получения германия из GeCl_4 технической чистоты последний очищают ректификацией в кварцевых колоннах, экстракцией хлороводородной (соляной) кислотой, термодиффузией, направленной кристаллизацией и другими методами. После этого GeCl_4 гидролизуют чистой водой при 20—30°C. Полученный диоксид GeO_2 промывают водой и высушивают спиртом или токами СВЧ, после чего восстанавливают до германия водородом при 600—700°C:



Порошкообразный германий сплавляют при 1000—1050°C. Рафинируют металлический германий методами зонной плавки и направленной кристаллизации. Монокристаллы выращивают по методу Я. Чохральского и др. В процессе выращивания германий легируют специальными добавками (Sb , Ga , As , Si и др.), регулируя те или иные

его свойства. Производится германий полупроводниковой чистоты с содержанием примесей до 10^{-3} – $10^{-4}\%$. Чистоту германия определяют с помощью различных методик, в том числе с помощью нейтронно-активационного анализа.

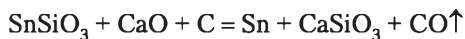
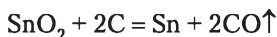
Олово (элемент Z 50, Sn) — белый блестящий тяжелый, но мягкий и пластичный металл. Природное олово состоит из девяти стабильных нуклидов с массовыми числами: 112 (в смеси 0,96% по массе), 114 (0,66%), 115 (0,35%), 116 (14,30%), 117 (7,61%), 118 (24,03%), 119 (8,58%), 120 (32,85%), 122 а.е.м. (4,72%) и одного слабо радиоактивного нуклида олова-124 (5,94%). Период полураспада ^{124}Sn очень велик и составляет 10^{16} – 10^{17} лет. Известны и другие радиоактивные изотопы олова с массовыми числами 108–111, 113, 121, 123, 125–127 а.е.м.

Олово имеет три кристаллические модификации: α -, β -, γ -. Его полиморфизм связан с определенными температурными условиями. Ниже температуры $13,2^\circ\text{C}$ существует α -аллотропическая модификация (серое олово) с кубической конфигурацией. Выше температуры $13,2^\circ\text{C}$ устойчива β -модификация (белое олово), кристаллическая решетка которой тетрагональная. При переходе β - в α -модификацию значительно (на 25,6%) увеличивается удельный объем металла, который рассыпается в серый порошок. Процесс резко ускоряется при наличии «зародышей» α -олова («оловянная чума»). Скорость превращения максимальна при -39°C . Если олово заражено «оловянной чумой», его переплавляют. γ -Олово образуется при температуре выше 161°C , отличается хрупкостью, утрачивая пластичность. Олово сохраняет пластичность только при температуре ниже 161°C .

Производство олова из руды и россыпей всегда начинается с обогащения. Методы обогащения оловянных руд довольно разнообразны. Применяют, в частности, гравитационный метод, основанный на различии плотности основного и сопутствующих минералов. При этом сопутствующие минералы далеко не всегда бывают пустой породой. Часто они содержат ценные металлы, например: вольфрам, титан, лантаниды. Из оловянной руды при переработке пытаются извлечь все ценные компоненты.

Состав полученного оловянного концентрата зависит от сырья и еще от того, каким способом этот концентрат получен. Содержание олова в нем обычно колеблется от 40 до 70%. Концентрат направляют в печи для обжига

(при 600–700°C), где из него удаляются относительно летучие примеси мышьяка и сурьмы. А большую часть железа, сурьмы, висмута и некоторых других металлов уже после обжига выщелачивают хлороводородной (соляной) кислотой. После того, как это сделано, остается освободить олово от кислорода и кремния. Поэтому последняя стадия производства чернового олова — плавка с углем и флюсами в отражательных или электрических печах. С физико-химической точки зрения, этот процесс аналогичен доменному: углерод «отнимает» у олова кислород, а флюсы превращают диоксид кремния в легкий по сравнению с металлом шлак:



Плавкой концентратов с углем в электрических или пламенных печах получают черновое олово (94–98% Sn), содержащее примеси Cu, Pb, Fe, As, Sb, Bi. При выпуске из печей черновое олово фильтруют при температуре 500–600°C через кокс или центрифугируют, отделяя этим основную массу железа. Остаток Fe и Cu удаляют вмешиванием в жидкий металл элементарной сурьмы; примеси всплывают в виде твердых сульфидов, которые снимают с поверхности олова. От мышьяка и сурьмы олово рафинируют аналогично — вмешиванием алюминия, от свинца — с помощью SnCl_2 . Иногда присутствующие Bi и Pb испаряют в вакууме.

В черновом олове содержится еще довольно много примесей — 5–8%. Чтобы получить металл сортовых марок (96,5–99,9% Sn), используют огневое и реже электролитическое рафинирование. А нужное полупроводниковой промышленности олово чистотой 99,99985% получают преимущественно методом зонной плавки.

Около 50% всего производимого олова составляет вторичный металл. Его получают из отходов белой жести, лома и различных сплавов. По американским данным, мировое производство олова в 1975 г. составляло 174–180 тыс. т.

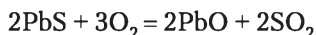
Свинец (элемент Z 82, Pb) — тяжелый металл, голубовато-серого цвета, очень пластичный и мягкий (режется ножом, царапается ногтем). Природный свинец в основном является смесью изотопов с массовыми числами: 204 (1,5%), 206 (23,6%), 207 (22,6%), 208 а.е.м. (52,3%). Эти изотопы не радиоактивны, т.е. стабильны, но изотопы ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb являются радиогенными и образуются в результате

радиоактивного распада соответственно ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Кроме этих изотопов известны и нестабильные ^{194}Pb — ^{203}Pb , ^{205}Pb , ^{209}Pb — ^{214}Pb . Из них наиболее долгоживущие — ^{202}Pb и ^{205}Pb (с периодами полураспада 300 тыс. и 15 млн лет). Короткоживущие изотопы свинца с массовыми числами ^{209}Pb , ^{210}Pb , ^{212}Pb и ^{214}Pb имеют периоды полураспада соответственно 3,25 ч, 27,1 года, 10,64 ч и 26,8 мин.

Структура свинца кубическая гранецентрированная. На воздухе свинец покрывается оксидной пленкой (PbO), которая препятствует его дальнейшему окислению. Свинец диамагнитен. При 7,18 К становится сверхпроводником.

Основной источник получения свинца — сульфидные полиметаллические руды. Селективной флотацией из руд, содержащих всего 1–5% Pb, получают свинцовые и другие концентраты. Свинцовый концентрат обычно содержит 40–75% Pb, 5–10% Zn, до 5% Cu, а также благородные металлы и висмут. Около 90% свинца получают по технологии, включающей стадии: агломерирующий обжиг сульфидных концентратов, шахтная восстановительная плавка агломерата и рафинирование черного свинца. Разрабатывают автогенные процессы плавки, позволяющие использовать тепло сгорания сульфидов.

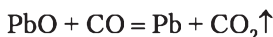
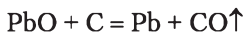
Агломерирующий обжиг при традиционном производстве свинца проводят на прямолинейных машинах с дутьем воздуха либо путем просасывания его. При этом PbS окисляется, будучи преимущественно в жидком состоянии:



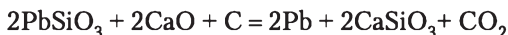
В шихту добавляют флюсы (SiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3), которые, реагируя между собой и с PbO, образуют жидкую фазу, цементирующую шихту. В готовом агломерате свинец в основном концентрируется в свинцовосиликатном стекле, занимающем до 60% объема агломерата. Оксиды Zn, Fe, Si, Ca кристаллизуются в форме сложных соединений, образуя жаропрочный каркас. В готовом агломерате содержится 35–45% Pb и 1,2–3% S, часть которой находится в виде сульфатов.

Полученный агломерат направляют на восстановительную плавку в шахтных печах. Печь для выплавки свинца представляет собой шахту прямоугольного сечения, образуемую водоохлаждаемыми коробками (кессонами). Воздух (или воздушно-кислородная смесь) подается в печь через специальные сопла (фурмы), расположенные по всему периметру печи в нижнем ряду кессонов. В шихту плавки входят

в основном агломерат и кокс, иногда загружают кусковое оборотное и вторичное сырье. Прямое извлечение свинца в черновой металл составляет 90—94%. Цель плавки — максимум извлечь свинец в черновой металл, а Zn и пустую породу вывести в шлак. В качестве восстановителя в шихту вводят кокс. Кокс и оксид углерода(II) восстанавливают PbO до Pb уже при невысоких температурах (до 500°C):



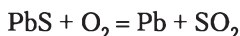
При более высокой температуре протекают реакции:



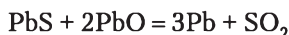
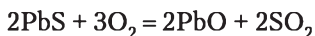
Для восстановления свинца требуется слабовосстановительная атмосфера (давление кислорода 10^{-6} — 10^{-8} Па). Расход кокса к массе агломерата при шахтной плавке доходит до 8—14%. В этих условиях оксиды Zn и Fe не восстанавливаются и переходят в шлак. Медь присутствует в агломерате в форме CuO и CuS. Оксид меди в условиях шахтной плавки легко восстанавливается до металла и переходит в свинец. При высоком содержании Cu и S в агломерате при шахтной плавке образуется самостоятельная фаза — штейн.

Основные шлакообразующие компоненты шлаков (80—85% от массы шлака) — FeO, SiO₂, CaO и ZnO — направляются на дальнейшую переработку для извлечения Zn. В шлак переходит до 2—4% Pb и ~20% Cu. Содержание в нем этих металлов соответственно: 0,5—3,5 и 0,2—1,5%. Образующаяся при шахтной плавке (и агломерации) пыль служит исходным сырьем для извлечения редких и рассеянных элементов.

В основе автогенных процессов выплавки свинца лежит экзотермическая реакция:



состоящая из двух стадий:



Преимущества автогенных способов перед традиционной технологией: исключается агломерационный обжиг,

устраняется необходимость разбавления концентрата флюсами, что снижает выход шлака, при этом используется тепло от горения сульфидов и исключается (частично) расход кокса, повышается извлечение SO_2 с газами, что упрощает их использование и повышает безопасность на производстве. В промышленности применяют два автогенных процесса: КИВЦЭТ-ЦС, разработанный в России и осуществленный на Усть-Каменогорском заводе и в Италии на заводе Порто-Весме, и американский процесс QSL.

Технология плавки по методу КИВЦЭТ-ЦС следующая: тонкоизмельченную, хорошо высушенную шихту, содержащую концентрат, оборотную пыль и кокс, с помощью горелки инжeksiруют техническим O_2 в плавильную камеру печи, где происходит окисление сульфидов металлов, получение свинца и формирование шлака. Газы (содержат 20–40% SO_2) после очистки от пыли поступают на производство H_2SO_4 . Черновой свинец и шлак через разделительную перегородку перетекают в электротермическую печь-отстойник, откуда их выпускают через летки. Кокс подают в шихту для восстановления избыточного оксида свинца в плавильной зоне.

Процесс QSL проводят в агрегате типа конвертора. Печь разделена перегородкой на зоны. В плавильной зоне происходит загрузка гранулированного концентрата, плавка и окисление расплава техническим O_2 . Шлак поступает во вторую зону, где с помощью фурм он продувается пылеугольной смесью для восстановления свинца. Во всех способах плавки основное количество Zn (~80%) переходит в шлак. Для извлечения Zn, а также оставшегося свинца, некоторых редких и рассеянных элементов шлак перерабатывают далее.

Полученный таким образом сырой свинец содержит 92–98% Pb, остальное — примеси Cu, Ag (иногда Au), Zn, Sn, As, Sb, Bi, Fe. Примеси Cu и Fe удаляют зейгерованием. Для удаления Sn, As, Sb через расплавленный металл продувают воздух. Выделение Ag (и Au) производится добавкой Zn, который образует «цинковую пену», состоящую из соединений Zn с Ag (и Au), более легких, чем Pb, и плавящихся при 600–700°C. Избыток Zn удаляют из расплавленного Pb пропусканием воздуха, водяного пара или хлора. Для очистки от висмута к жидкому свинцу добавляют Ca или Mg, дающие высокоплавкие соединения Ca_3Bi_2 и Mg_3Bi_2 . Рафинированный этими способами свинец содержит 99,8–99,9% Pb. Дальнейшая очистка произво-

дится электролизом, в результате чего достигается чистота металла не менее 99,99%.

По объему производства и потребления свинец занимает четвертое место среди цветных металлов после Al, Cu и Zn. Производство свинца за рубежом составляло в 1983 г. около 4,0 млн т/год. Основные производители и потребители: США, Германия, Великобритания, Япония, Канада и Австралия.

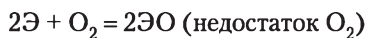
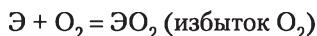
Химические свойства

Простые вещества

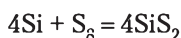
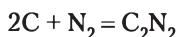
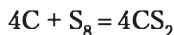
В соединениях углерод и кремний проявляют степени окисления -4 , $+2$, $+4$; Ge, Sn, Pb — $+2$ и $+4$. Устойчивость соединений элементов в высших степенях окисления уменьшаются от Si к Pb.

По физическим и химическим свойствам углерод и кремний резко отличаются от остальных элементов группы. Они способны образовывать цепи, кольца, а углерод еще и кратные связи. При обычных условиях углерод и кремний весьма инертны, другие же элементы группы 14 достаточно активны и взаимодействуют со многими веществами. При увеличении температуры химическая активность всех веществ резко возрастает.

Углерод и кремний в реакциях с более электроотрицательными элементами (кислородом, галогенами, азотом, серой) проявляют свойства **восстановителей**. При нагревании графита и кремния с избытком кислорода образуются соответствующие высшие оксиды ЭO_2 , а при недостатке кислорода — монооксиды CO и SiO:

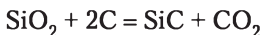


Со фтором углерод и кремний реагируют при обычных условиях с образованием тетрафторидов CF_4 и SiF_4 . Для получения тетрахлоридов CCl_4 и SiCl_4 необходимо нагревание реагирующих веществ. Сера и азот вступают в реакции с углеродом и кремнием только при сильном нагревании:

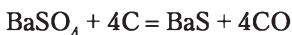
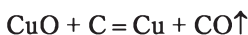




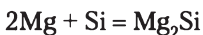
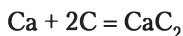
При нагревании до температуры 2000°C смеси кварцевого песка и кокса (продукта термической переработки каменного угля при 1200°C) образуется карбид кремния или **карборунд** — тугоплавкое вещество, по твердости близкое к алмазу:



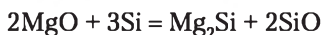
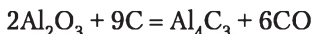
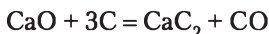
Углерод часто используют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов и для переводов сульфатов металлов в соответствующие сульфиды:



Окислительные свойства углерода и кремния проявляются в реакциях с активными металлами. При этом образуются соответствующие **карбиды** и **силициды**:



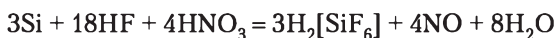
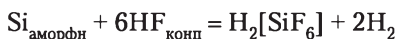
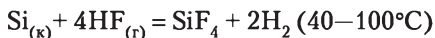
При нагревании с оксидами активных металлов углерод и кремний способны *диспропорционировать*, образуя соответственно оксиды, карбиды и силициды:



К действию обычных кислот углерод и кремний устойчивы. Углерод окисляется концентрированными серной и азотной кислотами-окислителями:



Кремний в этих кислотах *пассивируется* и растворяется лишь во фтороводородной (плавиковой) кислоте, а также в смеси HF и HNO₃:

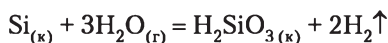


В последней реакции азотная кислота играет роль окислителя, а фтороводородная — комплекссообразователя. Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ очень сильная и существует только в растворе. При концентрации 61% эта кислота считается концентрированной, она летуча и ядовита. Известны ее соли типов: Me_2SiF_6 и MeSiF_6 , где $\text{Me} = \text{Li}, \text{NH}_4^+, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Al}$. Анион кислоты имеет октаэдрическое строение (sp^3d^2 -гибридизация).

Кремний растворяется в водных растворах щелочей с выделением водорода и с образованием соответствующих силикатов:



В обычных условиях кремний с водой не взаимодействует, но при высокой температуре он реагирует с водяным паром:

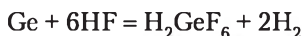


При температуре электрической дуги кремний в реакции с водородом образует кремневодороды (**силаны**) гомологического ряда $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8), в которых кремний аналогично атомам углерода в ряду алканов (предельных углеводородов) имеет степень окисления -4 .

Химические свойства элементов подгруппы германия

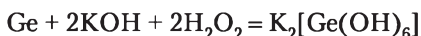
Германий в обычных условиях устойчив к действию воздуха, воды и O_2 . Однако при температуре выше 700°C быстро окисляется на воздухе до GeO_2 , а в токе O_2 — до оксидов GeO или GeO_2 .

Германий не реагирует с кислотами-неокислителями. Он растворяется в концентрированных кислотах: азотной, серной и фтороводородной (плавиковой), а также в «царской водке»:

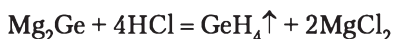


Разбавленные растворы щелочей (например, KOH) разрушают германий незначительно, но в присутствии окис-

лителей реакция протекает с образованием комплексных солей — **германатов**:



Германий образует с S при 600–700°C сульфид GeS, при более высокой температуре (1000–1100°C) — дисульфид GeS₂, а с селеном Se при ~ 500°C — моноселенид GeSe. Он легко взаимодействует с галогенами, образуя тетрагалогениды GeHal₄ (где Hal — галогены). С азотом, кремнием, водородом и углеродом не реагирует. Однако расплавленный германий поглощает водород (до 0,2 мл/г Ge). Соединения германия с водородом (**германы**) при этом образуются, хотя известны летучие германоводороды Ge_nH_{2n+2}. Их получают, используя косвенные методы, например, из германида магния Mg₂Ge по схеме



При разложении моногермана образуется германий сверхвысокой чистоты:

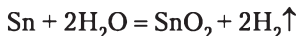


С более электроположительными элементами германий образует германиды: двойные (например, FeGe, Cu₃Ge) и тройные (например, MnAlGe), которые представляют собой хрупкие твердые вещества с металлическим блеском. Большинство из них имеет высокие температуры плавления; наиболее тугоплавки — Hf₅Ge₃ (2200°C) и Th₃Ge₂ (2000°C). Многие обладают металлической проводимостью, для некоторых характерны высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние (например: 6,0 К для V₃Ge и 6,9 К для Nb₃Ge). Среди германидов есть полупроводники (например Mg₂Ge) и ферромагнетики (например Mn₅Ge₃). Получают германиды в основном спеканием или сплавлением элементов, а также электролизом расплавов, восстановлением оксидов и другими способами.

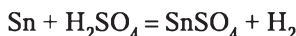
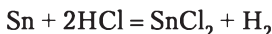
Олово имеет две степени окисления: +2 и +4; последняя более устойчива. Соединения **Sn(II)** — *сильные восстановители*. Сухим и влажным воздухом при температуре до 100°C олово практически не окисляется: его предохраняет тонкая, плотная и прочная пленка SnO₂. С кислородом олово реагирует только при температуре выше температуры плавления, превращаясь в **оксиды олова(II и IV)**: SnO или SnO₂. Химически диоксид SnO₂ очень устойчив, а SnO быстро

окисляется; SnO_2 проявляет преимущественно кислотные свойства, SnO — основные.

По отношению к холодной и кипящей воде олово устойчиво. Однако водяной пар действует на олово так же, как на железо в железо-паровом способе получения водорода:



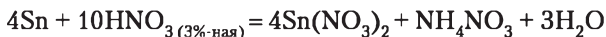
Олово реагирует с разбавленными хлороводородной (соляной) и серной кислотами с выделением соответствующей соли(II) и водорода:



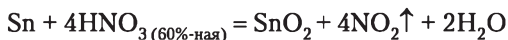
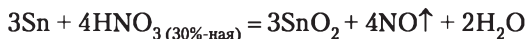
Окислением олова в реакции с концентрированной серной кислотой получается сульфат олова(IV):



При действии сильно разбавленной азотной кислоты (3%-ная) окисление медленно протекает до Sn (II):

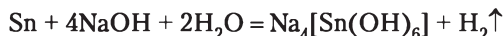


Более концентрированная HNO_3 (30 и 60%-ная) окисляет Sn до $\text{Sn}(\text{IV})$:

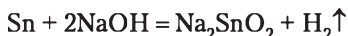


Оксид $\text{Sn}(\text{IV})$ гидратирован $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и существует как α -оловянная кислота (H_4SnO_4), хорошо растворимая в кислотах и в щелочах. При длительном нагревании или длительном стоянии она переходит в β -оловянную кислоту, плохо растворимую в кислотах и в щелочах.

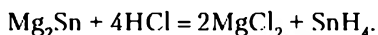
Олово как *амфотерный* металл медленно, но реагирует с водными растворами щелочей с выделением водорода и с образованием комплексных гексагидроксостаннатов:



Сплавлением олова со щелочами получают соли **станнаты**:



С водородом олово непосредственно не соединяется; **гидрид SnH_4** образуется при взаимодействии Mg_2Sn с хлороводородной кислотой:

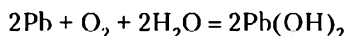


Это бесцветный ядовитый газ с температурой кипения -52°C . Он очень непрочен, при комнатной температуре разлагается на Sn и H_2 в течение нескольких суток, а выше 150°C — мгновенно. Образуется также при действии водорода в момент выделения ($\text{HCl} + \text{Mg}$) на соли олова, например:



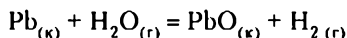
С галогенами олово дает соединения составов SnHal_2 и SnHal_4 . Первые солеобразны и в растворах образуют ионы Sn^{2+} ; вторые (кроме SnF_4) гидролизуются водой, но растворимы в неполярных органических жидкостях.

Свинец проявляет степени окисления +2 и +4. Он сравнительно химически мало активен. На воздухе покрывается тончайшей оксидной пленкой PbO , предохраняющей его от дальнейшего окисления. В жесткой воде на свинце образуется солевая защитная пленка из нерастворимых в воде солей (PbSO_4 и $[\text{Pb}(\text{OH})_2]\text{CO}_3$). Во влажном воздухе свинец постепенно покрывается водонерастворимым **гидроксидом Pb(II)**:

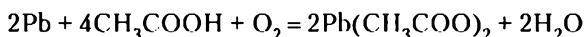
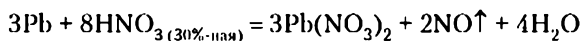


При нагревании с кислородом он образует ряд оксидов: Pb_2O , PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 и Pb_2O_3 .

В отсутствие O_2 вода при комнатной температуре на свинец не действует, но он разлагает горячий водяной пар с образованием монооксида свинца и водорода:

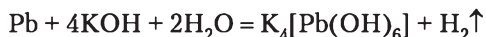


Свинец не выделяет водород из разбавленных хлороводородной (соляной) и серной кислот и практически не растворяется в этих концентрированных кислотах из-за образования на поверхности солей PbCl_2 и PbSO_4 . При нагревании Pb с H_2SO_4 конец свинец растворяется, образуя кислотную соль $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$. Растворяется он легко в HNO_3 разб и сравнительно легко в уксусной кислоте CH_3COOH , содержащей растворенный кислород:

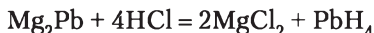


Свинец растворяется также в щелочах, но с небольшой скоростью. Интенсивность растворения увеличивается

при нагревании. В результате растворения образуются гексагидроксоплюмбиты:



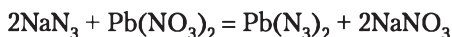
С водородом свинец непосредственно не реагирует. **Гидрид свинца** PbH_4 получают косвенным образом в небольших количествах при действии разбавленной хлороводородной (соляной) кислоты на Mg_2Pb :



PbH_4 — бесцветный газ, который очень легко разлагается на Pb и H_2 .

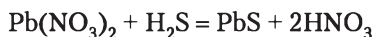
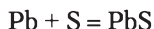
При нагревании свинец соединяется с галогенами, образуя **дигалогениды** PbHal_2 . Все дигалогениды малорастворимы в воде. Получены также тетрагалогениды PbHal_4 : тетрафторид PbF_4 — бесцветные кристаллы и тетрахлорид PbCl_4 — желтая маслянистая жидкость. Оба соединения легко разлагаются, выделяя F_2 или Cl_2 ; гидролизуются водой.

С азотом свинец не реагирует. **Азид свинца** $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ получают взаимодействием растворов азидата натрия NaN_3 и солей $\text{Pb}(\text{II})$:



Азид свинца образует бесцветные игольчатые кристаллы, трудно растворимые в воде; при ударе или нагревании разлагается на Pb и N_2 со взрывом.

Сера действует на свинец при нагревании с образованием **сульфида** PbS — черного аморфного порошка. Сульфид может быть получен также при пропускании сероводорода через растворы солей $\text{Pb}(\text{II})$:



Важнейшие соединения углерода, кремния, германия, олова и свинца

Свойства соединений элементов группы 14 Периодической системы элементов закономерно меняются от углерода к свинцу. Устойчивость таких соединений для углерода намного выше, чем для остальных элементов.

Соединения углерода

Соединения с водородом. С водородом углерод образует множество соединений, которые являются предметом изу-

чения дисциплины «Органическая химия» (подробно см. гл. 24 «Основы органической химии»). Для всех элементов рассматриваемой группы известны водородные соединения типа ЭН_4 . Это газы, устойчивость которых при переходе от CH_4 к PbH_4 уменьшается, а восстановительная способность увеличивается.

В лаборатории **метан** получают нагреванием ацетата натрия со щелочью:



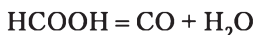
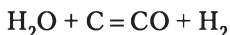
Метан может быть получен прямым взаимодействием простых веществ углерода и водорода:



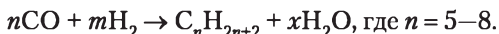
Метан химически инертен и является первым представителем углеводородов ряда алканов.

Соединения с кислородом. При нагревании элементов группы 14 в атмосфере кислорода образуются оксиды ЭО и ЭО_2 .

Оксид углерода(II) СО — газ без цвета и запаха, с температурами плавления и кипения соответственно -205 и $-191,5^\circ\text{C}$. Оксид углерода(II) СО — сильно ядовит (ПДК в воздухе $0,02 \text{ г/м}^3$), легче воздуха, плохо растворим в воде (2,3 объема СО на 100 объемов H_2O при 293 K). В промышленности СО получают, пропуская водяной пар или CO_2 через слой раскаленного до 800°C угля, в лаборатории — разложением муравьиной кислоты в присутствии водоотнимающих веществ (H_2SO_4 , P_2O_5):



Смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ в технике называется **синтез-газом**, который используют для синтеза углеводородов (синтез Фишера-Тропша) и их функциональных производных. Синтез Фишера-Тропша (1923 г.) приводит к смеси углеводородов, в том числе к синтетическому бензину (синтину), в составе которого жидкие углеводороды от C-5 до C-8:



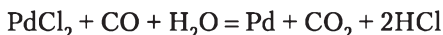
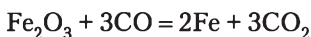
Формальная степень окисления углерода $+2$ в молекуле СО не отражает ее строения, в которой, помимо двойной

связи, образованной электронами атомов углерода и кислорода, имеется дополнительная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов атома кислорода:

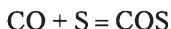
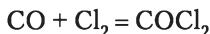


Наличие тройной связи объясняет прочность молекулы СО и ее низкую реакционную способность при обычной температуре. В обычных условиях СО не взаимодействует с водой, щелочами или кислотами.

По химическим свойствам СО — *сильный восстановитель* (особенно при высокой температуре), в воздухе горит синим пламенем, восстанавливает металлы из их оксидов и некоторых солей, что с успехом используется в металлургии:

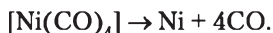


Другое характерное свойство СО — склонность к реакциям присоединения, что возникает за счет наличия неподеленной электронной пары у атома углерода в молекуле СО и придает ей донорные свойства. Так, СО реагирует с хлором на активированном угле с образованием оксид-дихлорида углерода (фосген), называемого хлорангидридом угольной кислоты, а с серой — оксид-сульфида углерода:



Фосген — плохо растворимый в воде газ, обладающий удушающим действием. Он использовался в Первой мировой войне 1914—1918 гг. как боевое отравляющее вещество и состоял на вооружении в Великой Отечественной войне 1941—1945 гг. Единственной защитой от фосгена является противогаз.

При присоединении СО к атомам металлов образуются нейтральные комплексные соединения — *карбонилы*, например тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, пентакарбонил железа $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. В этих соединениях степень окисления металла равна нулю. Карбонилы металлов растворимы в неполярных растворителях, они летучи, что используется для получения сверхчистых металлов, поскольку при нагревании карбонилы разлагаются на металл и оксид углерода(II):



Для металлов с нечетным атомным номером характерны полимерные (в основном, димерные) карбонилы, например, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$. В димерных карбонилах возникает связь металл – металл, а CO осуществляет мостиковую связь.

Оксид углерода(IV) CO_2 имеет тривиальные названия: диоксид углерода, углекислый газ, угольный ангидрид. Это бесцветный газ; масса 1 л CO_2 при нормальных условиях составляет 1,98 г; растворимость в воде при 20°C — 0,88 объема CO_2 , а при 0°C — 1,7 объема в 1 л воды. Содержится в атмосфере в количестве 0,3% и постоянно образуется в природе при окислении органических веществ (гниение растительных и животных остатков, дыхание, сжигание топлива). При атмосферном давлении имеет температуры плавления и кипения соответственно $-56,6$ и $-78,1^\circ\text{C}$. При давлении около 0,6 МПа газообразный углекислый газ превращается в жидкость. Одновременно при сгущении газа он охлаждается и конденсируется. Можно получить твердый CO_2 ($T_{\text{зам}} = -78,1^\circ\text{C}$, «сухой лед»). При обычных давлениях твердый CO_2 переходит в газообразное состояние (*сублимируется*), минуя жидкое состояние. Молекула CO_2 линейная с двумя двойными связями $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ и с *sp*-гибридизацией атомных орбиталей атома углерода.

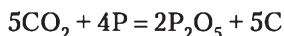
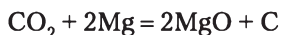
В лабораторных условиях CO_2 получают в аппарате П. Я. Киппа действием HCl на мрамор:



В промышленности основным источником получения CO_2 является процесс обжига известняка CaCO_3 при 1200°C :



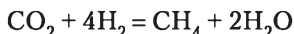
По химическим свойствам CO_2 является *окислителем*. При высокой температуре поддерживает горение веществ, образующих оксиды, теплота образования которых больше, чем теплота образования CO_2 , например:



При этом развивается температура более 1500°C .

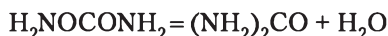
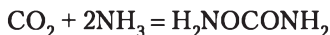
В реакциях обычно CO_2 восстанавливается до CO, но иногда переходит в свободный углерод или *карбиды*, где

степень окисления углерода равна -4 . Так, при повышенной температуре в присутствии катализатора (Ni или CuO) водород восстанавливает CO_2 в карбид водорода — метан:

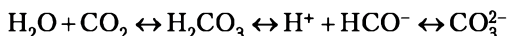


При нагревании многих металлов в атмосфере CO_2 также образуются карбиды (TiC , ZrC , Fe_3C , HfC , VC , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC , Co_2C и др.), обладающие очень высокими температурами плавления и кипения.

Большое практическое значение имеет реакция CO_2 с аммиаком с образованием **карбамата аммония** $\text{NH}_4\text{OCONH}_2$, при нагревании которого до 150°C в автоклаве синтезируют органическое соединение — мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$:

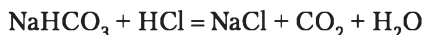


Углероду соответствует очень слабая двухосновная **угольная кислота** H_2CO_3 , которая получается при взаимодействии CO_2 с водой:



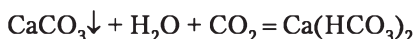
Причем ее первая константа диссоциации составляет $2,5 \cdot 10^{-4}$, а вторая — $4,84 \cdot 10^{-11}$. Таким образом, в водном растворе она диссоциирует, главным образом, на ионы H^+ и HCO_3^- и лишь в ничтожных количествах образуются анионы CO_3^{2-} . По первой стадии диссоциации угольная кислота сильнее уксусной кислоты и в этом качестве ее можно назвать кислотой средней силы.

Угольная кислота образует два ряда солей: *средние* (карбонаты) и *кислые* (гидрокарбонаты), например Na_2CO_3 и NaHCO_3 . При действии на соли угольной кислоты сильных кислот наблюдается выделение газа CO_2 :



Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (Li_2CO_3 растворим хуже всех) и аммония. Гидрокарбонаты большинства металлов хорошо растворимы в воде.

Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



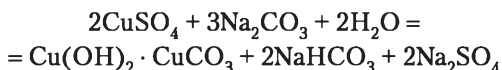
При нагревании гидрокарбонаты распадаются на карбонаты, воду и углекислый газ:



В свою очередь, все карбонаты, кроме термически стабильных карбонатов щелочных металлов, при нагревании разлагаются на оксид металла и оксид углерода(IV):



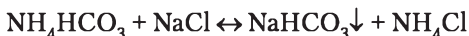
Кроме средних и кислых карбонатов, известны **основные карбонаты**, образуемые катионами слабых оснований при действии на их соли средними карбонатами:



Основной карбонат меди $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ известен в природе под названием **малахит**.

Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет карбонат натрия (стиральная сода) Na_2CO_3 и ее различные кристаллогидраты: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (декагидрат), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (гептагидрат) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моногидрат); карбонат калия (поташ) K_2CO_3 ; мел, известняк и мрамор, имеющие брутто-формулу CaCO_3 .

Основным промышленным способом получения соды является аммиачный, заключающийся в последовательном насыщении крепкого раствора хлорида натрия (поваренной соли) аммиаком и углекислым газом. Процесс протекает по стадиям:



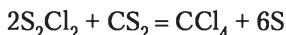
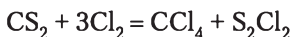
Наименее растворимая соль — гидрокарбонат натрия — выпадает из насыщенного раствора в осадок, который отфильтровывают и прокаливают (кальцинируют):



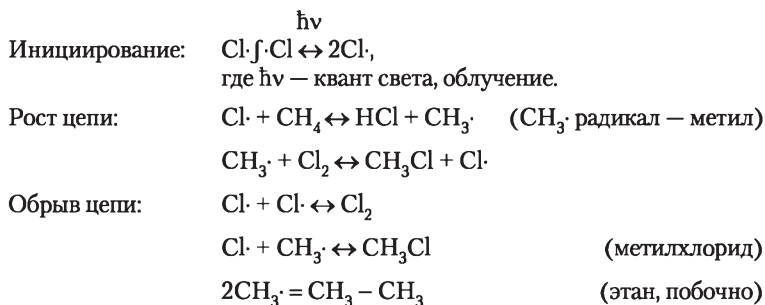
Поэтому иногда Na_2CO_3 называют **кальцинированной содой**, а кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — **кристаллической содой**.

Галогениды. Углерод со всеми галогенами образует **галогениды** только одного типа — CNa_4 . Из всех галогени-

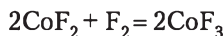
дов непосредственным взаимодействием простых веществ может быть получен только тетрафторид углерода. Остальные галогениды углерода получают косвенным путем. Так, тетрахлорид углерода получают хлорированием CS_2 в присутствии катализатора:



Галогениды углерода химически инертны. Реакционная способность галогенидов увеличивается при переходе от фторидов к йодидам. Термодинамическая устойчивость производных в этом же ряду уменьшается, но $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ возрастают. Реакции получения галогенопроизводных из углеводородов носят *радикальный цепной характер* и включают стадии: инициирование, рост цепи, обрыв цепи.

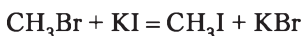


Реакция дальнейшего хлорирования метана позволяет получить дихлорметан CH_2Cl_2 , хлороформ CHCl_3 , тетрахлорид углерода CCl_4 . Некоторые стадии инициирования, например, при получении метилйодида, весьма эндотермичны (велика энергия диссоциации $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}$) имеет большое значение их энергия активации E_a . Если последующие стадии имеют низкие E_a и экзотермичны ($\Delta H \approx -435$ кДж/моль), то эта теплота обеспечивает дальнейшую диссоциацию галогена и течение цепной реакции. Прямое фторирование углеводородов не осуществляют. Для фторирования применяют менее реакционноспособное, чем фтор, вещество CoF_3 , которое синтезируют взаимодействием CoF_2 с F_2 :



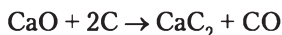
Бромирование метана почти аналогично хлорированию. Йодирование метана протекает очень медленно, поэтому

реакцию считают практически не осуществимой. Йодопроизводные получают по реакции обмена:

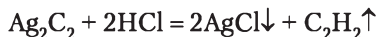


учитывая большую реакционную способность анионов (нуклеофилов) йода по сравнению с бромом.

Другие важнейшие соединения углерода. Углерод образует с менее электроотрицательными элементами **карбиды**. Состав многих из них нестехиометрический. Наиболее активные металлы образуют солеподобные карбиды, например: Na_2C_2 , CaC_2 , Al_4C_3 . В промышленности карбид кальция получают из кокса и известняка по следующим реакциям:



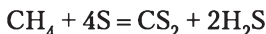
Среди карбидов выделяют так называемые «метаниды» и «ацетилениды». Первые рассматривают как производные метана, содержащие атом углерода в степени окисления -4 (Be_2C , Al_4C_3), вторые — как производные ацетилена со степенью окисления углерода -1 (Li_2C_2 , Ag_2C_2 , Cu_2C_2 , CaC_2). Ацетилениды серебра и меди(I) могут быть легко получены при пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди(I). Большинство метанидов и ацетиленидов активно реагируют с водой (тем более с кислотами), выделяя соответствующие углеводороды:



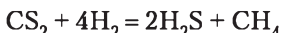
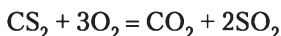
Карбиды неэлектропроводны, почти бесцветны. В карбидах кремния и бора (SiC и B_4C) связь между атомами ковалентная. Переходные металлы при нагревании с углеродом тоже образуют карбиды переменного состава; связь в них близка к металлической. Некоторые карбиды такого типа, например: WC , W_2C , TiC и SiC — отличаются высокой твердостью и тугоплавкостью, обладают хорошей электропроводностью. Например: NbC , TaC и HfC — наиболее тугоплавкие вещества ($T_{\text{пл}} = 4000\text{--}4200^\circ\text{C}$). Карбид диниобия Nb_2C — сверхпроводник при $9,18\text{ К}$. Карбиды TiC и W_2C по твердости близки алмазу, а твердость B_4C (струк-

турного аналога алмаза) составляет 9,5 по шкале Мооса. Инертные карбиды образуются, если радиус переходного металла меньше 0,13 нм, а при большем радиусе образуются реакционноспособные карбиды типов: Mn_3C , Ni_3C_2 , Fe_3C .

Углерод образует с серой только **сульфид** CS_2 . Сероуглерод CS_2 синтезируют, исходя из метана и паров серы при 500–700°C (катализатор — силикагель $nAl_2O_3 \cdot mSiO_2$):



CS_2 — бесцветная летучая жидкость, нерастворимая в воде, ядовита, легко воспламеняется на воздухе и в среде водорода:

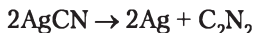
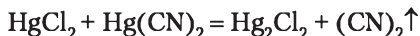


Сероуглерод имеет аналогичный стехиометрический состав, что и CO_2 , но значительно менее летуч ($T_{пл} = -111,9^\circ C$, $T_{кип} = 46,2^\circ C$). Значения электроотрицательности атомов углерода и серы близки, химические связи в молекуле CS_2 ковалентные, молекула линейна. Подобно CO_2 , CS_2 имеет свойство кислотного ангидрида и образует соль серосодержащего аналога угольной кислоты (H_2CS_3) в реакции получения соли с сульфидом натрия:

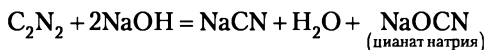
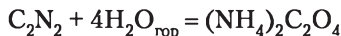
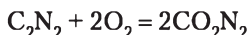


Кислотные свойства **тиоугольной кислоты** H_2CS_3 выражены примерно в 100 раз сильнее, чем у H_2CO_3 .

Азотосодержащие соединения углерода и других элементов группы 14 образованы за счет большого значения электроотрицательности атомов азота ($\chi_O = 3,1$). Молекулы **дициана** C_2N_2 линейны и содержат тройные связи $N \equiv C - C \equiv N$, атомы углерода *sp*-гибридизованы. Дициан можно получить в электрической дуге при непосредственном соединении атомов углерода и азота либо с помощью следующих реакций:



C_2N_2 — бесцветный газ с резким запахом. C_2N_2 сгорает в атмосфере кислорода, разлагается горячей водой и кислотами, реагирует со щелочами:

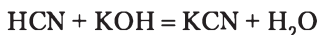


Синильная кислота HCN — летучая ($T_{\text{пл}} = -13,3^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 26,7^\circ\text{C}$). Как жидкость — бесцветная, с запахом миндаля, смешивается с водой и со многими органическими растворителями. Она считается очень слабой кислотой. В отсутствии стабилизаторов полимеризуется, а в свободном и в связанном состояниях встречается в растениях. Получают HCN окислительным аммонолизом метана на катализаторе (сплав платины с родием) при 1000°C (основной метод):

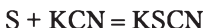


Циановодород токсичен, применяется в производстве хлорциана ClCN, используемого в производстве синтетических смол, лаков, красителей, меламина — компонента меламина-формальдегидных смол и дубителей, веществ для придания водостойкости и несминаемости бумаге и тканям. Циановодород задерживает окислительные и ферментативные процессы в организмах, связывает гемоглобин в циангемоглобин, парализует дыхательный центр и вызывает удушье.

Цианид калия KCN (яд) получается по реакции



Он участвует в образовании комплексных соединений, например, комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Тиоцианат-анионы $(-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})^-$ и **соли тиоцианаты** образуются при взаимодействии расплава серы с цианидами щелочных металлов:



Рассматривая тиоцианаты как производные **родановой кислоты** HSCN (греч. *rhodan* — розовый), ее соли называли роданидами. Свободную тиоциановую (по-старому, родановую) кислоту получают, пропуская водный раствор KSCN через слой H-катионообменной смолы (в водородной форме); HSCN — сильная кислота. Для нее характерны таутомерные формы:



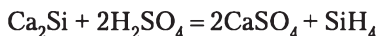
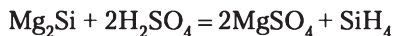
причем обе формы — наличие изотиоционат-ионов и тиоционат-ионов известны в виде алкильных производных.

Соединения кремния

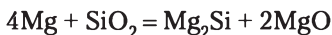
Соединения с водородом. Водородные соединения или **гидриды кремния** называют кремневодородами или **силанами**. Силаны $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 1-6$, выделены в индивидуальном состоянии. Известно получение силанов до $n = 14$. Ограниченность гомологического ряда кремневодородов (до $14 \text{ Si}_{1-14}\text{H}_{4-30}$) связана с малой прочностью связи $\text{Si} - \text{Si}$ (340 кДж/моль). По физическим свойствам они сходны с углеводородами алканового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. В них атом кремния sp^3 -гибридизован, структура молекул тетраэдрическая с атомом кремния в центре. Энергия связи $\text{Si} - \text{H}$ (393 кДж/моль), меньше чем $\text{C} - \text{H}$ (435 кДж/моль), что объясняется большей долей ионности химических связей $\text{Si} - \text{H}$.

Моносилан SiH_4 и дисилан Si_2H_6 являются бесцветными газами с неприятным запахом, трисилан Si_3H_8 — бесцветная ядовитая летучая жидкость. Высшие члены гомологического ряда $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ — твердые вещества. Силаны растворяются в этаноле, бензине, сероуглероде CS_2 . По химическим свойствам они очень реакционноспособны. Силаны взрывоопасны, на воздухе самовоспламеняются и горят с выделением большого количества тепла.

Кремний и водород непосредственно реагируют при температуре вольтовой дуги и образуют моносилан SiH_4 . Силаны получают косвенными методами из силицидов активных металлов Mg, Ca, действуя на них водными растворами кислот HCl , H_2SO_4 или H_3PO_4 , например:

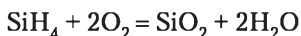


Можно использовать для этой цели **силициды** щелочных металлов. Силициды, в свою очередь, получают сплавлением кремнезема SiO_2 с металлом; например:

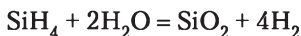


Смеси силанов от SiH_4 до Si_6H_{14} разделяют фракционной перегонкой либо методом газожидкостной хроматографии.

Моносилан имеет высокую реакционную способность, например, самовоспламеняется на воздухе:



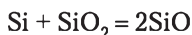
Вода разлагает SiH_4 с выделением водорода, причем в щелочной среде взаимодействие происходит быстрее:



Силаны со взрывом реагируют с галогенами, образуя галогениды SiHal_4 .

Соединения с кислородом. Известны два оксида кремния: оксид кремния(II) SiO и оксид кремния(IV) SiO_2 .

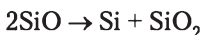
Серый порошок **оксида кремния(II)** получают неполным окислением простых веществ или по реакции



Для этой же цели могут использоваться реакции восстановления SiO_2 углем, водородом, углеводородами, диссоциация SiO_2 при температуре более 1800°C .

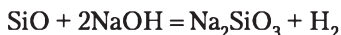
Оксид кремния(II) SiO устойчив в газообразном состоянии выше 1000°C . При быстром охлаждении SiO конденсируется в аморфный продукт SiO_x с плотностью $2,15 \text{ г/см}^3$ светло-коричневого цвета, испаряющийся в вакууме с последующей конденсацией аморфного SiO_x ($0 < x < 1$), свойства которого определяются условиями реиспарения. При старении и отжигах SiO_x распадается на кластеры из Si и SiO_2 . Оксид кремния(II) не имеет определенных температур плавления и кипения. Структура SiO_x удовлетворительно описывается моделью случайного распределения тетраэдров, статистические веса которых зависят от величины x .

Оксид кремния(II) не реагирует при обычных условиях с кислотами. При нагревании на воздухе оксид кремния(II) частично окисляется:



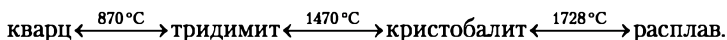
Это указывает на то, что двухвалентное состояние для кремния не столь характерно, как четырехвалентное.

При 500°C оксид кремния(II) взаимодействует с парами воды и CO_2 , выделяя соответственно H_2 и CO ; при 800°C реагирует с Cl_2 с образованием SiCl_4 . Оксид кремния(II) проявляет восстановительные свойства, причем они наиболее сильно выражены в щелочной среде:

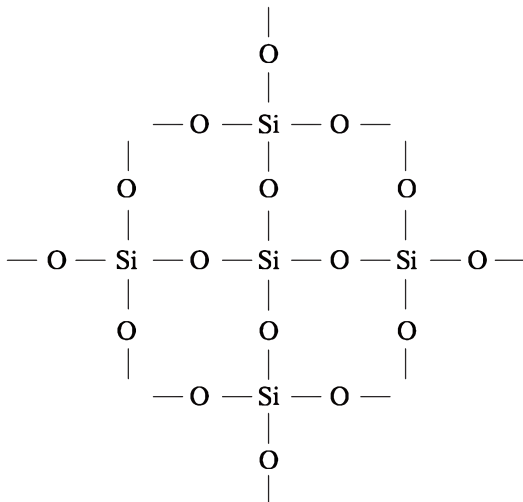


Оксид кремния(II) в газообразном состоянии обнаружен в газопылевых облаках межзвездных сред, на солнечных пятнах, в продуктах взаимодействия паров Si с N_2O .

Оксид кремния(IV) SiO_2 , или **кремнезем**, — твердое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700°C), широко распространенное в природе, где оно встречается главным образом в виде минерала кварца, а также кристобалита и тридимита. При обычной температуре его устойчивой модификацией является кварц, с ростом температуры наблюдаются полиморфные превращения:



Кремнезем всех модификаций в виде мономера не существует; он всегда полимерен и «построен» из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, образующих очень прочную атомную решетку:

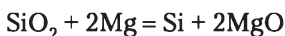


Первым высказал предположение о полимерном строении SiO_2 Д. И. Менделеев. Каждый атом кремния в кристаллах $(\text{SiO}_2)_n$ тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, каждый из которых является мостиковым. Через общий атом кислорода тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ под разными углами связываются друг с другом, образуя непрерывную трехмерную решетку. Взаимное расположение тетраэдров

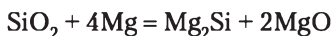
[SiO₄] в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема. В различных модификациях кремнезема прочность связей неодинакова. Это влияет на величину углов Si — O — Si и расстояний Si — O, например, угол связи Si — O — Si в различных модификациях кремнезема изменяется от 120 до 180°. Переходы кварц → тридимит → кристобалит сопровождаются разрывом и преобразованием связей, что может происходить только при высоких температурах.

Кристаллы кварца образованы из тетраэдров, расположенных винтообразно вокруг центральной оси, в виде спирали. В одном и том же кристалле направление спирали может быть противоположным. Такие кристаллы являются оптическими изомерами. Они вращают плоскость поляризации света, причем могут быть как право-, так и левовращающими и отличаются друг от друга как предмет от своего зеркального изображения.

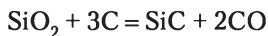
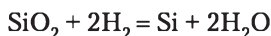
Все модификации кремнезема в воде практически нерастворимы (при температуре 25°C растворимость кварца составляет 7, кристобалита — 12, тридимита — 16, кварцевого стекла — 83 мг/л). При температуре выше 1000°C оксид кремния(IV) реагирует с активными металлами с образованием кремния:



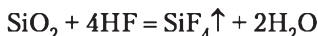
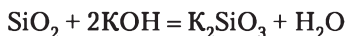
При избытке восстановителя получают силициды:



Оксид кремния(IV) реагирует с водородом и углеродом:

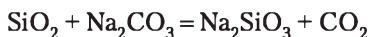


При обычных условиях на него действуют лишь растворы щелочей и фтороводородная (плавиковая) кислота:

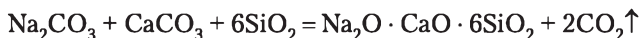


Последняя реакция используется при «травлении» стекла.

Как кислотный оксид SiO₂ реагирует с основными оксидами и карбонатами с образованием **силикатов**:

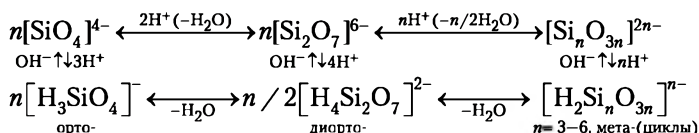


Последние реакции лежат в основе промышленного получения различных стекол, а также цемента. Так, состав обычного стекла (например, оконного, для изготовления посуды) выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Такое стекло получают сплавлением смеси карбоната натрия (соды), песка и известняка. Процесс проводят при температуре $\sim 1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ до полного удаления газов:



Для получения специальных сортов стекла — огнеупорного, небьющегося — при варке стекла добавляют оксиды бария, свинца, бора. Для получения цветных стекол вносят также различные добавки, например, добавление оксида кобальта Co_2O_3 создает синий цвет стекла, оксида хрома Cr_2O_3 — зеленый, диоксида марганца MnO_2 — розовый.

В водном растворе силикатов существует равновесие гидролиза с образованием моно-, ди-, три-, тетра- или более высокополимеризованных структур, подчиняющееся закону действующих масс:



В кислой водной среде в осадки выпадают полимерные структуры, процесс сопровождается дегидратацией ($-\text{H}_2\text{O}$). Силикаты, как и кремниевые кислоты, имеют цепочечное (а), ленточное (б) и листовое (с) строение (рис. 23.4).

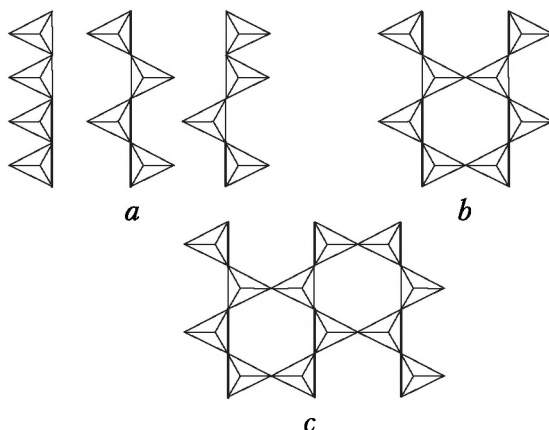


Рис. 23.4. Схематическое строение силикатов

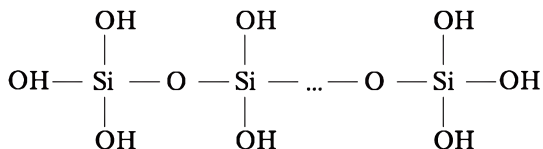
Оксид SiO_2 является ангидридом ряда **кремниевых кислот**, состав которых можно выразить общей формулой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где x и y — целые числа:

1) $x = 1, y = 1$: $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. H_2SiO_3 — **метакремниевая кислота**;

2) $x = 1, y = 2$: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. H_4SiO_4 — **ортокремниевая кислота**;

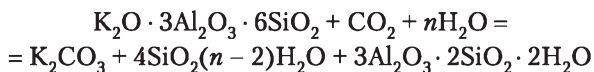
3) $x = 2, y = 1$: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ — **диметакремниевая кислота**.

Кислоты, молекулы которых содержат более одной молекулы SiO_2 , относят к **поликремниевым**. Они построены из тетраэдрических структурных звеньев (в каждом таком звене атом кремния находится в центре тетраэдра, а по вершинам расположены атомы кислорода), объединенных в цепи:



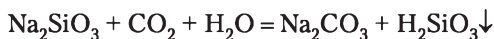
Самая простая из кремниевых кислот — H_2SiO_3 , которую часто называют просто кремниевой, а ее соли — **силикатами**. Силикаты чрезвычайно распространены в природе. К природным силикатам принадлежат: каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, белая слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ и др., формулы которых пишутся в оксидной форме или брутто-форме как $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ и $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Силикаты, содержащие алюминий, называют **алюмосиликатами**.

Соприкасаясь с атмосферой и подвергаясь химическому действию воды и воздуха, силикаты постепенно выветриваются, разрушаются, образуя карбонат калия (поташ), кремниевые кислоты и глину, например:



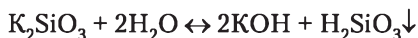
Из силикатов в воде растворимы только силикаты натрия и калия (канцелярский клей и «жидкое стекло»), остальные силикаты — тугоплавкие, не растворимые в воде вещества. Получают силикаты сплавлением SiO_2 со щелочами или карбонатами. Растворы силикатов мутнеют при стоянии на воздухе, так как находящийся в них CO_2 вытесняет кремниевую кислоту из ее солей (H_2SiO_3 слабее угольной

кислоты; константа диссоциации H_2SiO_3 по первой ступени равна $K_{\text{д}} = 2,2 \cdot 10^{-10}$):



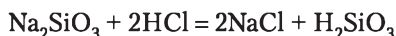
H_2SiO_3 практически не растворима в воде.

Концентрированные водные растворы силикатов натрия и калия имеют сильнощелочную реакцию вследствие того, что сильно гидролизованы:



Жидкое стекло используют, например, для изготовления водонепроницаемых тканей и в строительной технологии.

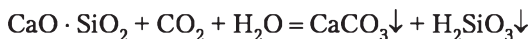
В больших количествах в промышленности готовят **силикагель** — частично гидратированный оксид кремния(IV). Для его получения на раствор жидкого стекла действуют хлороводородной (соляной) кислотой:



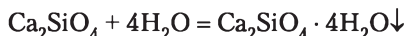
Образовавшийся золь метакремниевой кислоты, который в отсутствие стабилизаторов переходит в гель, отмывают от хлорида натрия водой и высушивают при 170—180°C. Полученный таким образом силикагель применяется в качестве осушителя и адсорбента, а также как носитель для катализаторов (Pt, Pd, Ni). Промышленность выпускает мелко-, средне- и крупнопористый силикагель.

Цемент очень широко используется в строительстве как вяжущий материал, который при смешивании с водой затвердевает. Обычно цемент получают в больших вращающихся печах, где производят обжиг силикатов (при температуре 1450—1500°C) с последующим размолом спекшегося клинкера.

Различают несколько типов цемента, однако условно можно выделить два типа по принципу их «свертывания» — обычный цемент и портланд-цемент. Процесс схватывания обычного цемента, состоящего из силиката кальция, происходит вследствие образования карбоната кальция за счет углекислого газа воздуха:

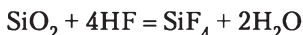
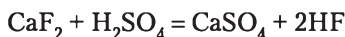


При схватывании портланд-цемента углекислота не участвует в процессе, а происходит гидролиз силикатов с последующим образованием нерастворимых кристаллогидратов, например:



Галогениды. Со всеми галогенами кремний образует **галогениды** только одного типа — SiHal_4 . Галогениды SiHal_4 бесцветны. При обычных условиях SiF_4 газообразен, SiCl_4 и SiBr_4 представляют собой жидкости, SiI_4 — твердое тело.

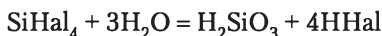
Все галогениды могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ. Тетрафторид кремния обычно получают действием концентрированной серной кислоты на смесь SiO_2 и CaF_2 :



а тетрахлорид — при нагревании смеси SiO_2 и углерода в атмосфере хлора:



Галогениды кремния активно взаимодействуют с водой:



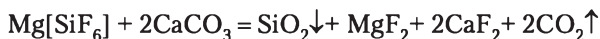
Для галогенидов типа SiHal_4 , особенно фторида, характерны реакции присоединения:



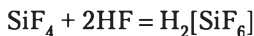
Гидролиз SiF_4 протекает сложнее и выражается уравнением:



В растворе образуется сильная гексафторокремниевая кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Известно ее использование в строительной технологии в составе цемента и для обработки стен зданий, содержащих CaCO_3 :



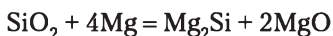
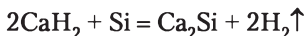
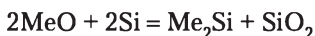
Выпадающий мелкодисперсный SiO_2 закрывает поры материала, а фториды предохраняют от грибкового воздействия. Гексафторокремниевая кислота может быть получена взаимодействием SiF_4 со фтороводородной (плавиковой) кислотой:



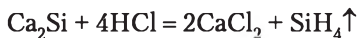
По силе она приближается к H_2SO_4 . Водный 13,3%-ный раствор этой кислоты перегоняется в виде азеотропа без изменений.

Известны также галогениды кремния следующих типов: $\text{SiH}_n\text{Hal}_{4-n}$ (галогенсиланы), $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$ и смешанные галогениды, например SiClBr_3 . Хлорсиланы ($\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$), например SiHCl_3 (получается действием газообразного HCl на Si), при действии воды образуют полимерные соединения с прочной силоксановой цепью $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Отличаясь большой реакционной способностью, хлорсиланы служат исходными веществами для получения кремнийорганических соединений. Соединения типа $\text{Si}_n\text{Hal}_{2n+2}$, содержащие цепи атомов Si , при $\text{Hal} - \text{хлор}$, дают ряд хлорсиланов, включая $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$. Остальные галогены образуют только Si_2Hal_6 . Получены соединения типов $(\text{SiHal}_2)_n$ и $(\text{SiHal})_n$. Молекулы SiHal_2 и SiHal существуют при высокой температуре в виде газа и при резком охлаждении (жидким азотом) образуют твердые полимерные вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях.

Другие важнейшие соединения кремния. Кремний при высоких температурах образует с менее электроотрицательными элементами **силициды**. Состав многих из них нестехиометрический. Силициды получают синтезом из элементов, восстановлением оксидов металлов кремнием, взаимодействием кремния с гидридами металлов, а также взаимодействием избытка активного металла на оксид кремния(IV):



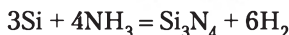
Силициды щелочных или щелочноземельных металлов в реакциях с водой и кислотами выделяют простейшее мономолекулярное водородное соединение кремния силан SiH_4 :



Наиболее интересна группа металлоподобных силицидов, образованных переходными металлами. В структуре этих силицидов цепи и слои из атомов кремния размещены в кристаллической решетке металла. Это твердые вещества с довольно высокими температурами плавления. Очень важно, что силициды не окисляются даже при высоких температурах. Так, силицид молибдена MoSi_2 не изменяется на воздухе вплоть до 1600°C , что позволяет использовать его как нагреватель электрических печей.

Образование силицидных слоев на металлах широко используется для защиты от окисления и коррозии. Многие силициды являются полупроводниками.

Из азотсодержащих соединений кремния наиболее изучены способ получения и свойства **нитрида** состава Si_3N_4 . Нитрид кремния обладает кристаллической решеткой, в которой атомы азота связаны с атомами кремния ковалентными связями. Это — инертное в химических реакциях (не реагирует до 1000°C с O_2 , H_2 , H_2O), твердое вещество, которое не взаимодействует даже при кипении с растворами щелочей. Получают его при непосредственном нагревании кремния с азотом или аммиаком:

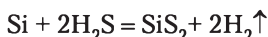


или при 1500°C по реакции

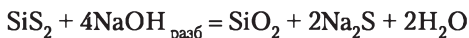
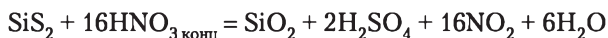


Нитрид кремния используют в качестве добавки для получения особо коррозионно стойких и тугоплавких сплавов, а также в качестве полупроводника. Получены следующие нитриды кремния SiN_2 , Si_4N_3 и др.

В природных условиях **серосодержащие соединения кремния** не встречаются. Синтетически получены дисульфид кремния SiS_2 , моносульфид SiS и сульфоксид SiOS . Дисульфид получен по реакциям:



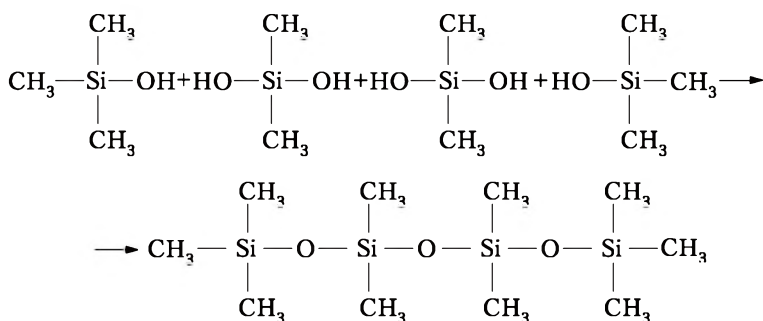
Он имеет строение аналогичное SiO_2 , разлагается водой на кремниевую кислоту $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и H_2S . Дисульфид кремния SiS_2 разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака:



Гидролизом галогенозамещенных силанов получают водород-кислородные соединения кремния, имеющие химические связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и называемые **силоксанами**. Простейшим силоксаном является $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$.

Можно рассматривать силоксаны как аналоги простых эфиров $R-O-R$ или R_1-O-R_2 . **Полисилоксаны** имеют общую формулу $(Si_nH_{2n+1})_2O$; они газообразные или жидкие, быстро разлагаются щелочами, медленно водой. Российский ученый К. А. Андрианов разработал методику и синтезировал эфиры кремнийсодержащих веществ, которые можно рассматривать как эфиры при замещении атомов водорода гидроксидных групп и водорода углеводородными радикалами, например: $(CH_3)_3Si-O-CH_3$; $(CH_3)_2Si-(OCH_3)_2$; $CH_3-Si-(OCH_3)_3$.

При гидролизе этих эфиров теоретически должны были бы получаться гидроксидсодержащие соединения кремния, но протекают реакции конденсации и поликонденсации с отщеплением воды и образованием **кремнийорганических соединений**, названных **силоксанами**:



Если молекулы содержат до десяти атомов кремния, то получают жидкости, применяемые в качестве смазочных масел. На основе кремнийорганических смол с большим числом атомов углерода получают каучукоподобные материалы с исключительными свойствами (эластичны при температурах от -60 до $+200^\circ C$). Эти полиорганосилоксаны нашли большое техническое применение.

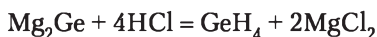
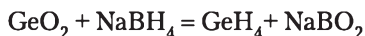
Соединения германия

Соединения с водородом. Германий в соединении с водородом образует два гидрида: гидрид германия(II) GeH_2 и гидрид германия(IV) GeH_4 . **Германы** образуют гомологические ряды Ge_nH_{2n+2} , Ge_nH_{2n} и другие, но эти ряды короче, чем у силанов (вплоть до декагермана, где $n = 10$). В ряду гидридов силан SiH_4 — герман GeH_4 — стан-

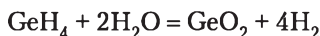
нан SnH_4 — плюмбан PbH_4 устойчивость соединений понижается. PbH_4 настолько неустойчив, что его существование определяют лишь по косвенным признакам.

Гидрид германия(II) представляет белый неустойчивый порошок (на воздухе или в атмосфере кислорода он разлагается со взрывом). Реагирует со щелочами и с бромом. Полимер моногидрида германия(II) (*полигермин*) $(\text{GeH}_2)_n$ — коричневатого-черный порошок, который плохо растворяется в воде, мгновенно разлагается на воздухе и взрывается при нагревании до 160°C в вакууме или в атмосфере инертного газа. Гидрид германия(II) образуется в процессе электролиза германида натрия NaGe .

Гидрид германия(IV) — бесцветный газ с плотностью $3,43 \text{ г/см}^3$, ядовит, очень неприятно пахнет, кипит при -88°C , плавится при -166°C , диссоциирует термически при температуре выше 280°C . При пропускании газообразного GeH_4 через нагретую трубку на ее стенках образуется блестящее зеркало из металлического германия. Гидрид германия(IV) получают восстановлением диоксида германия GeO_2 борогидридом натрия NaBH_4 или при разложении германидов $\text{Э}_2\text{Ge}$ кислотами, где Э — активный двухвалентный металл:



При хранении гидриды германия постепенно разлагаются на элементы. Быстро такой распад GeH_4 протекает при 350°C . Вода, а также разбавленные водные растворы кислот и щелочей разлагают GeH_4 с выделением водорода сравнительно медленно.

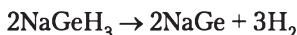


По отношению к растворам кислот и щелочей он значительно устойчивее силана SiH_4 .

Реакция термического разложения моногермана является аутокаталитической и протекает с ускорением. Однако энергия ее активации гораздо больше, чем у гидрида олова. С заметной скоростью реакция осуществляется лишь при повышенной температуре (начиная примерно с 220°C). Термическим разложением моногермана могут быть получены тонкие пленки германия на стекле и на других изо-

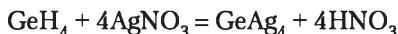
ляторах, что используется при изготовлении высокоомных электрических сопротивлений.

В отличие от CH_4 и SiH_4 моногерман сравнительно легко образует продукты замещения водорода на металл. Действием GeH_4 на раствор металлического натрия (или калия) в жидком аммиаке может быть получен натрийгерманил — NaGeH_3 . Он представляет собою твердое вещество, хорошо растворимое в жидком аммиаке с частичной диссоциацией на Na и GeH_3 . При 33°C натрийгерманил постепенно желтеет, а дальнейшее его нагревание вызывает распад по схеме



В форме желтовато-серого аммиаката $\text{LiGeH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ получено аналогичное производное лития.

Из других реакций замещения атомов водорода GeH_4 на металл представляет интерес его взаимодействие с раствором AgNO_3 , протекающее по уравнению



Кислородные соединения. При нагревании на воздухе до $500\text{--}700^\circ\text{C}$ германий окисляется до оксидов GeO и GeO_2 . Оксид германия(IV) устойчивее оксида германия(II).

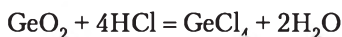
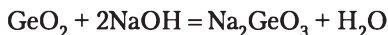
Оксид германия(IV) GeO_2 — существует в виде двух кристаллических модификаций: гексагональной с плотностью $4,703 \text{ г/см}^3$, так называемой растворимой ($\alpha\text{-GeO}_2$), и с тетраэдрической конфигурацией с большей плотностью $6,24 \text{ г/см}^3$, названной «нерастворимой» ($\beta\text{-GeO}_2$). Растворимая форма образуется при гидролизе тетрагалогенидов германия или германатов щелочных металлов. Нерастворимую форму выделяют при прокаливании до $200\text{--}500^\circ\text{C}$ диоксида германия (GeO_2), содержащего небольшие количества солей или гидроксидов щелочных металлов. Обе модификации устойчивы на воздухе и мало растворимы в воде и восстанавливаются алюминием, магнием или углеродом до металлического германия при нагревании.

Гексагональная модификация GeO_2 возникает при быстром охлаждении расплава, она химически активнее тетрагональной, легче растворяется в воде и в водном растворе NaOH , в плавиковой и хлороводородной (соляной) кислотах. Оксид германия(IV) GeO_2 всегда содержит некоторое количество связанной воды, его состав $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n > 2$.

Помимо кристаллических модификаций GeO_2 существуют в виде аморфной кристаллической массы, раство-

римой в воде. Эта масса образуется, если резко охладить расплав оксида германия(IV).

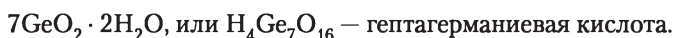
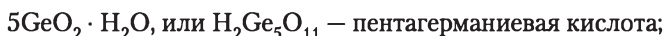
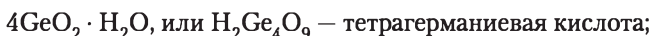
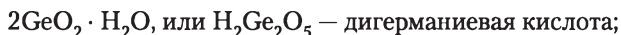
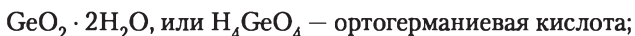
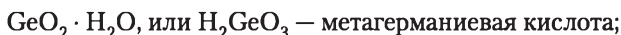
Оксид германия(IV) по реакционной способности можно отнести к *амфотерным* оксидам с преобладанием кислотных свойств, т.е. он хорошо растворяется в щелочах, образуя германаты, но с трудом — в минеральных кислотах:



Винная, щавелевая и ряд других органических кислот растворяют оксид германия(IV).

Диоксид германия слабо, но растворяется в воде. Его растворы в воде имеют слабокислую реакцию из-за образования *метагерманиевой кислоты* H_2GeO_3 . В растворах существует равновесие между анионами метагерманиевой кислоты и полимеризованными ионами пентагерманиевой и гептагерманиевой кислот. При pH 6 в растворах присутствуют, в основном, непolyмеризованные ионы; при pH > 11 обнаруживаются ионы $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$; при pH 1 наряду с анионами германиевых кислот присутствуют и катионы германия. С повышением концентрации германия равновесие сдвигается вправо. Пентагерманиевая кислота более сильная, чем метагерманиевая.

Формулы гидратированного оксида германия(IV) и германиевых кислот следующие:

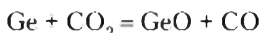


Сплавлением GeO_2 с другими оксидами могут быть получены производные германиевой кислоты — германаты металлов (Li_2GeO_3 , Na_2GeO_3 и др.) — твердые вещества с высокими температурами плавления. Оксид германия(IV) образует комплексные соединения типа $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$.

Соли Ge(IV) кислородсодержащих кислот нестабильны в обычных условиях. Соль $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ была получена по реак-

ции между GeCl_4 и SO_3 при 160°C в запаянной ампуле. Соли Na_2GeO_3 , Mg_2GeO_4 , Ca_3GeO_5 в кристаллическом состоянии синтезируют методом твердофазного синтеза. Тетрагональная модификация GeO_2 не реагирует с кислотами, а растворяется только при нагревании в 40%-ном водном растворе гидроксидов щелочных металлов. **Кислота $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$** в реакции гидроксида германия(IV) со фтороводородной (плавиковой) кислотой выделяется в виде дигидрата $\text{H}_2[\text{GeF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ее получение и свойства похожи на кремниевый аналог $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Соли кислоты $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$ хорошо растворимы в воде и устойчивы.

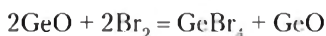
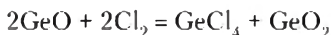
Оксид германия(II) GeO выделяется в виде черных кристаллов при нагревании Ge в атмосфере диоксида углерода CO_2 при $800\text{--}900^\circ\text{C}$:



При 500°C оксид германия(II) диспропорционирует на германий и оксид германия(IV):



При комнатной температуре GeO вполне устойчив как в сухом, так и во влажном воздухе. С галогенами Cl_2 и Br_2 оксид германия(II) взаимодействует при 250°C с образованием соответствующих тетрагалогенидов GeCl_4 , GeBr_4 и GeO_2 :



Безводный оксид германия(II) практически не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами, но окисляется дымящей HNO_3 , KMnO_4 и хлорной водой ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$), образуя, по-видимому, растворы диоксида германия. В воде GeO практически не растворяется, но медленно растворяется в HCl и H_2SO_4 , причем уже при комнатной температуре происходит частичное окисление кислородом воздуха двухвалентного германия до четырехвалентного.

Гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_2$ имеет цвет от желтого до красноватого в зависимости от способа получения и степени его гидратации. При нагревании превращается в GeO . Гидроксид обладает *амфотерными* свойствами. Растворяется в галогеноводородных кислотах с образованием комплексных галогенидов двухвалентного германия. Получают обра-

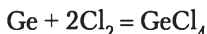
боткой солей германия(II) щелочами и гидролизом солей германия(II).

Галогениды. Получены все *галогениды* Ge(IV) и менее устойчивые *галогениды* Ge(II) .

Тетрагалогениды Ge — неполярные соединения, растворимые в органических растворителях, легко гидролизующиеся водой:



Тетрагалогениды получают прямым взаимодействием простых веществ:



или термическим разложением солей гексафтороводородной кислоты:



Из тетрагалогенидов германия в реакции диспропорционирования получают двухвалентные *дигалогениды* германия GeHal_2 :



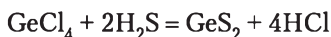
Дигалогениды — хлорид, бромид, йодид — легко гидролизующиеся на воздухе вещества, обладающие сильными восстановительными свойствами. При нагревании они диспропорционируют на GeHal_4 и Ge . Растворяются в соответствующих галогеноводородных кислотах с образованием комплексных кислот $\text{H}[\text{GeHal}_3]$.

Субхлорид германия GeCl , где германий в степени окисления +1, получают при температуре около 360°C также из тетрахлорида и германия, взятых в ином соотношении. Субхлорид при этом существует в виде полимера:



Сульфиды. Известны сульфид GeS и дисульфид GeS_2 .

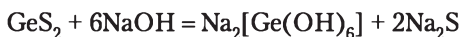
Дисульфид германия GeS_2 — белое аморфное или кристаллическое вещество, получаемое осаждением H_2S из кислых растворов тетрагалогенида GeCl_4 :



В парах GeS_2 заметно диссоциирован на GeS и S_2 .

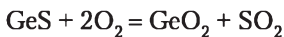
Дисульфид устойчив к действию концентрированных хлороводородной (соляной) и серной кислот, а концентрированной азотной кислотой окисляется до GeO_2 и SO_2 . GeS_2

растворяется в щелочах и сульфидах аммония или щелочных металлов:

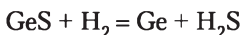


Моносульфид германия GeS получается нагреванием смеси GeS_2 и металлического германия, нагреванием GeS_2 в токе водорода при 700–800°C и осаждением сероводородом H_2S из солянокислого раствора дихлорида GeCl_2 . Моносульфид GeS образуется так же во время сжигания органических веществ, содержащих германий и серу при недостатке кислорода. В зависимости от способов получения моносульфид получают в виде черных кристаллов или аморфного порошка коричневого или темно-красного цвета. Аморфная и кристаллическая модификации сходны по химическим свойствам, но последняя характеризуется меньшей реакционной способностью.

При нагревании на воздухе выше 350°C моносульфид окисляется до GeO_2 и SO_2 :



восстанавливается водородом до металлического германия:



Кристаллический моносульфид трудно растворим в кислотах, щелочах, в водных растворах аммиака и сульфида аммония, а аморфный легко растворим в хлороводородной (соляной) кислоте с выделением сероводорода. В разбавленной азотной кислоте при нагревании он окисляется до оксида германия(IV).

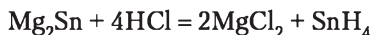
Известны многие другие **соли германия**, например цианид $\text{Ge}(\text{CN})_2$, тиоцианат или роданид $\text{Ge}(\text{SCN})_2$ и нитрид Ge_3N .

Ge может входить в состав органических соединений. Известны тетраметилгерман $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$, тетрафенилгерман $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$, производные $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOH}$ и др.

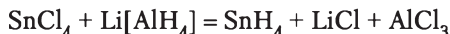
Соединения олова

Олово образует устойчивые соединения, в которых имеет степени окисления +2 и +4.

Соединения с водородом. С водородом олово непосредственно не соединяется. Гидрид SnH_4 (**станнан**) синтезируют взаимодействием Mg_2Sn с хлороводородной (соляной) кислотой:



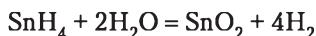
Гидрид олова — станнан SnH_4 — можно также получить в реакции гидрирования с алюмогидридом лития:



Это бесцветный очень ядовитый газ с температурой кипения -52°C . Он очень неустойчив. При комнатной температуре разлагается на Sn и H_2 в течение нескольких суток, а при нагревании выше 150°C диссоциирует мгновенно. Образуется также при действии водорода в момент выделения на соли олова, например:



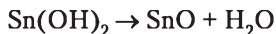
Вода разлагает SnH_4 с выделением водорода, причем в щелочной среде реакция протекает быстрее:



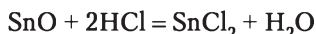
Из гомологов SnH_4 в очень небольших количествах был получен лишь крайне неустойчивый Sn_2H_6 , но свойства его не описаны.

Соединения с кислородом. В химическом отношении оксид олова(IV) SnO_2 очень устойчив, а оксид олова(II) SnO быстро окисляется, его получают косвенным путем. SnO_2 проявляет преимущественно кислотные свойства, SnO — основные.

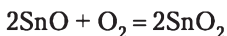
Монооксид олова SnO — темно-бурый порошок, образующийся при слабом нагревании гидроксида олова(II) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ в вакууме:



Монооксид SnO не растворим в воде, в кислотах-неокислителях растворяется с образованием солей:



При хранении на воздухе постепенно окисляется до SnO_2 :

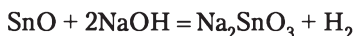


а в отсутствие кислорода диспропорционирует:

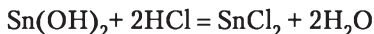


в чем проявляется аналогия с монооксидом германия.

Наиболее сильно восстановительные свойства проявляются у SnO в щелочной среде:



Гидроксид олова(II) Sn(OH)_2 , или $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получают при действии водного раствора Na_2CO_3 или разбавленных водных растворов щелочей на соли двухвалентного олова. Образуется белый осадок, который практически не растворяется в воде. Вследствие *амфотерности* он реагирует с кислотами с получением соответствующих солей олова(II), а со щелочами — гидроксостаннитов(II), например соли комплексной структуры тетрагидроксостаннита натрия:



Кислотные и основные свойства у гидроксида олова(II) выражены слабо. Гидрохсокомплекс гидролизуеться до SnO необратимо:



В избытке щелочи и при нагревании возможна реакция диспропорционирования комплексного соединения как окислительно-восстановительная реакция:



Растворы станнитов являются сильными восстановителями, изменяя степень окисления с +2 на +4.

Среди *солей Sn(II)* известны *сульфат* SnSO_4 , *нитрат* $\text{Sn(NO}_3)_2$ и *ацетат* $\text{Sn(CH}_3\text{COO)}_2$. Соли легко гидролизуются, что является следствием слабости основания Sn(OH)_2 , образующего соли.

Диоксид олова SnO_2 получают сжиганием металла на воздухе или окислением его азотной кислотой с последующим прокаливанием продукта реакции. Можно получить SnO_2 , прокаливая SnS на воздухе.

Гидроксид олова(IV) называют оловянной кислотой (H_2SnO_3), которая существует в α - и β -модификациях. В α -оловянной кислоте $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-2$; в β -оловянной кислоте $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n меньше единицы. α -Оловянная кислота $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученная при гидролизе SnCl_4 при 20°C в виде белого осадка, растворяется и в кислотах, и в щелочах с образованием соответствующих солей олова(IV) и гексагидроксостаннатов:



При хранении α -оловянная кислота «стареет», теряя воду (процесс оксоляции), и переходит в β -оловянную кислоту, которая отличается большей химической инертностью. Она не растворима ни в кислотах, ни в щелочах. Данное изменение свойств связывают с уменьшением числа активных HO — Sn группировок при стоянии и замене их на более инертные мостиковые — Sn — O — Sn — связи (рис. 23.5).

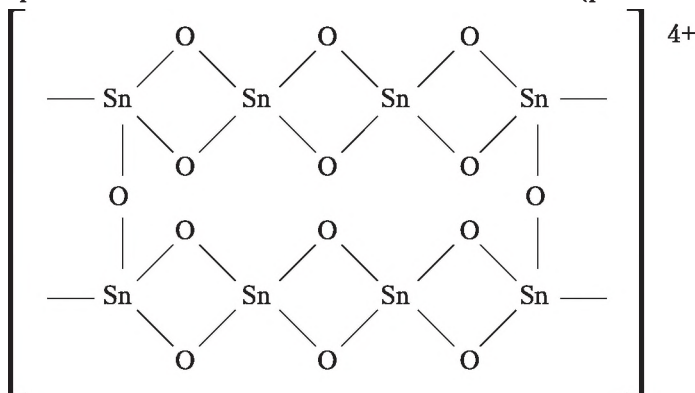


Рис. 23.5. Мостиковые связи в оловянных кислотах

β -Оловянная кислота может быть получена действием водного раствора аммиака на тетрахлорид олова(IV):



Галогениды. С **галогенами** олово образует соединения составов SnHal_2 и SnHal_4 . Все галогениды могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ.

Для олова(II) известны все четыре дигалогенида. Наиболее важным соединением является дихлорид олова SnCl_2 . Поэтому рассмотрим его свойства наиболее подробно. Дихлорид SnCl_2 — бесцветное кристаллическое вещество; легко растворяется в воде, спирте, эфире, ацетоне. Из водных растворов кристаллизуется в виде $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («оловянная соль»). В водном растворе SnCl_2 подвергается гидролизу, который протекает в существенно меньшей степени, чем

в случае SnCl_4 , так как основные свойства у олова(II) выражены сильнее, чем у олова(IV):



В растворе содержатся не только катионы SnOH^+ , но и более сложные полимерные ионы, например $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ и $[\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^{2-}$, которые могут взаимодействовать между собой.

Твердый SnCl_2 также имеет полимерное строение (рис. 23.6). Его слоистая структура составлена из тригонально-пирамидальных групп $[\text{SnCl}_3]$, связанных друг с другом через атомы хлора:

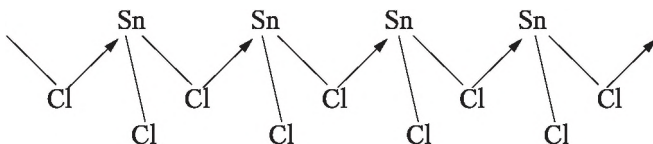
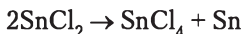


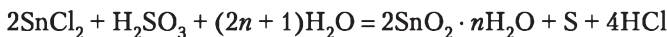
Рис. 23.6. Строение SnCl_2

В парах SnCl_2 представляет собой угловую молекулу: угол $\text{Cl} - \text{Sn} - \text{Cl}$ составляет 95° . Несвязывающая электронная пара атома олова направлена к вершине треугольника. Характер связи (наложение ковалентной и ионной составляющих) $\text{Sn} - \text{Cl}$ в SnCl_2 и SnCl_4 одинаков, но из-за цепочечного характера связей в твердом состоянии SnCl_2 менее устойчив и молекулы легко диспропорционируют:

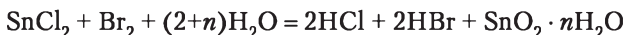
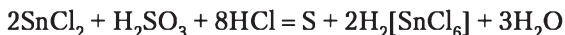


Дигалогениды олова синтезируют нагреванием олова в токе галогеноводорода или осторожным обезвоживанием кристаллогидратов $\text{SnHal}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных растворением олова в соответствующих галогеноводородных кислотах. Безводные SnHal_2 можно получить непосредственным взаимодействием галогенов с избытком олова.

Дихлорид SnCl_2 — сильный восстановитель. Он восстанавливает из растворов солей до металлов: золото, серебро, ртуть, висмут, Fe^{3+} до Fe^{2+} , хроматы до Cr^{3+} , перманганаты до Mn^{2+} , нитрогруппу до аминогруппы, бром до бромид-иона, сульфит-ион до серы, например:



или



или



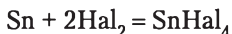
В водном растворе SnCl_2 медленно окисляется кислородом воздуха. Чтобы препятствовать этому, в раствор добавляют металлическое олово. Остальные дигалогениды олова весьма сходны по свойствам с SnCl_2 .

Все дигалогениды олова образуют комплексы $\text{Me}[\text{SnHal}_3]$ и $\text{Me}_2[\text{SnHal}_4]$ (где Me — щелочной металл), но они менее устойчивы, чем производные олова(IV). Получают их в растворах соответствующих галогеноводородных кислот или их солей по реакции



В концентрированных водных растворах равновесие смещено вправо, при разбавлении смещается влево. Устойчивость галогенидных комплексов изменяется в следующем ряду: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

Известны все четыре **тетрагалогенида олова**. Все SnHal_4 , кроме SnF_4 , получают взаимодействием олова с избытком галогена:



Молекулы SnHal_4 представляют собой правильные тетраэдры с атомом Sn в центре (рис. 23.7). Тетрагалогениды олова, кроме SnF_4 , не содержат мостиковых атомов галогена, благодаря чему эти соединения легкоплавки

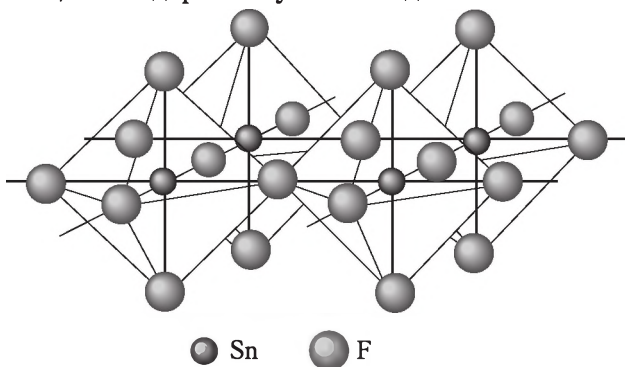
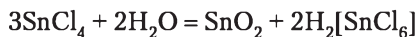


Рис. 23.7. Структура SnF_4

и легколетучи. В тетрафториде SnF_4 имеются октаэдрические фрагменты SnF_6 , образующие слои за счет мостиковой функции четырех (экваториальных) атомов фтора (олово(IV) имеет $\text{KЧ} = 6$). Мостиковый характер SnF_4 и большой ионный вклад в связь $\text{Sn} - \text{F}$ по сравнению со связью $\text{Sn} - \text{Hal}$ в других тетрагалогенидах приводит к существенно большей прочности кристаллической структуры SnF_4 (температура возгонки 705°C).

Фторид SnF_4 — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в воде с большим выделением тепла. С водными растворами фторидов образуются фторостаннаты $\text{Me}_2[\text{SnF}_6]$ (где Me — щелочной металл).

Тетрахлорид SnCl_4 — бесцветная, дымящая на воздухе подвижная жидкость, растворяется в неполярных органических растворителях, с бензолом и сероуглеродом смешивается в любых соотношениях. Тетрахлорид олова растворяет серу, фосфор, йод, тетраидрид олова. При растворении в воде SnCl_4 подвергается гидролизу с образованием $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гексахлорооловянной кислоты $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$:



Последнюю можно выделить из раствора в виде гексагидрата состава $\text{H}_2[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гексахлорооловянная кислота является сильной кислотой; растворы ее солей, благодаря отсутствию гидролиза, имеют нейтральную реакцию и не разрушаются даже при кипячении.

Из водного солянокислого раствора тетрахлорида олова можно выделить пентагидрат $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде белых легко расплывающихся кристаллов. Кристаллогидрат $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, следует рассматривать как комплексное соединение $\text{H}_2[\text{SnCl}_4(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, устойчивое в присутствии HCl , которая подавляет гидролиз SnCl_4 . Известны соли иного состава: $\text{Me}[\text{SnCl}_5]$ (где Me — щелочной металл) с тригонально-бипирамидальным анионом.

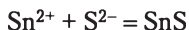
Тетрабромид SnBr_4 — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне и трихлориде фосфора PCl_3 . В водном растворе гидролизуется, но из кислых растворов удалось выделить тетрагидрат $\text{SnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Получены также гексабромоловянная кислота $\text{H}_2[\text{SnBr}_6]$ и ее соли.

Тетрайодид SnI_4 — кристаллическое вещество желтого цвета, легко растворимое в спирте, эфире, бензоле, сероуглероде; в водном растворе гидролизуется.

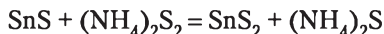
Известны также смешанные тетрагалогениды олова, например SnClBr_3 , SnCl_3Br , SnBr_2I_2 , которые по свойствам

сходны с «однородными» галогенидами. Йодостаннаты состава $\text{Me}_2[\text{SnI}_6]$ (где Me — щелочной металл) получены только для рубидия и цезия.

Другие важные соединения олова. При действии на раствор соли Sn(II) растворами сульфидов выпадает коричневый осадок **сульфида олова(II)**, который существует в двух модификациях α и β :



SnS сублимируется без разложения. Он нерастворим в воде и в разбавленных минеральных кислотах. Растворяется с разложением в концентрированной серной и азотной кислотах, в насыщенном водном растворе полисульфида аммония. Этот сульфид может быть легко окислен до дисульфида SnS_2 золотисто-желтого цвета:



Образующийся **сульфид олова(IV) SnS_2** («муссивное» или «сусальное золото» используется в качестве краски, имитирующей позолоту) растворяется в растворе сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$:



Сульфид олова(IV) SnS_2 может быть получен водным и сухим путем. В первом случае из раствора хлорида олова(IV) осаждается сероводородом; во втором — нагревают смесь олова с серой в присутствии нашатыря (тривиальное название хлорида аммония NH_4Cl) или нашатыря со ртутью. Сначала возгоняется нашатырь, затем ртуть и немного киновари (HgS), а в реторте остается «муссивное» золото. Полученный сульфид олова нерастворим в воде и в разбавленных кислотах.

Известны **тиостаннаты** олова(IV) типа $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ как соли тииоловянной кислоты H_2SnS_3 .

В комплексных соединениях олова(IV) реализуются КЧ = 6, 7. Они стабильнее, чем комплексы олова(II), благодаря электростатическому взаимодействию лигандов с ядрами атомов-комплексобразователей.

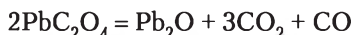
Четырехвалентное олово образует обширный класс оловоорганических соединений, используемых в органическом синтезе, в качестве пестицидов и др.

Соединения свинца

Наиболее типична для свинца степень окисления +2; соединения свинца(IV) значительно менее устойчивы.

Соединения с кислородом. Свинец образует следующие **оксиды** Pb_2O , PbO и PbO_2 , а также два смешанно-валентных оксида Pb_2O_3 и Pb_3O_4 , где свинец содержится в степенях окисления: +2 и +4, Pb_2O_3 ($\text{Pb}^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_3$) и Pb_3O_4 ($\text{Pb}_2^{\text{II}}, \text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$ — свинцовый сурик). Известны также многочисленные нестехиометрические оксиды, находящиеся по составу между Pb_3O_4 и PbO_2 .

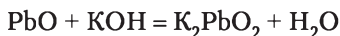
Оксид свинца(I) Pb_2O получается при прокаливании щавелевокислого свинца PbC_2O_4 без доступа воздуха:



По Й. Я. Берцелиусу, серый порошок, образующийся при нагревании непосредственно свинца на воздухе, состоит из Pb_2O . Это вещество свинцовых солей не дает; при растворении в кислотах получают соединения, соответствующие PbO , и выделяется металлический свинец.

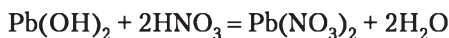
Оксид свинца(II) PbO — порошок, образующийся при нагревании расплавленного свинца на воздухе, а также при дегидратации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и термическом разложении солей свинца. При нагревании до 500°C образуется красного цвета тетрагональная α -модификация PbO , называемая глетом, при более высокой температуре — ромбическая β -модификация PbO желтого цвета (массикот). Температура перехода одной модификации в другую $\text{PbO}^{\text{красн}} \leftrightarrow \text{PbO}^{\text{желт}}$ 489°C .

Испаряется PbO , в основном, в виде Pb_2O_2 и Pb_4O_4 . На воздухе при 540°C PbO окисляется до Pb_3O_4 ; при 330°C — до $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$; при 370°C — до $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, а в восстановительной среде (H_2 или CO) восстанавливается до металла. Растворимость (% по массе) в воде при 20°C : α - PbO — $0,6 \cdot 10^{-3}$, β - PbO — $1,2 \cdot 10^{-3}$. Монооксид PbO обладает *амфотерными* свойствами. Хорошо растворим в HNO_3 и в водном растворе HClO_4 , хуже — в хлороводородной (соляной) и серной кислотах из-за образования плохо растворимых солей PbCl_2 и PbSO_4 . Растворяется в растворах щелочей, образуя гидроксоплюмбаты(II), например $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. При сплавлении PbO со щелочью образуется плюмбит, например, состава K_2PbO_2 :



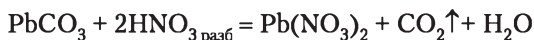
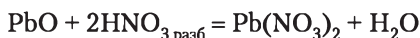
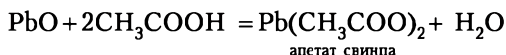
Гидроксид $\text{Pb}(\text{II})$ $\text{Pb}(\text{OH})_2$, или $\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получается в виде белого аморфного осадка при действии водных растворов щелочей на соли свинца(II). Гидратированного индивидуального соединения точной формулы $\text{Pb}(\text{OH})_2$

из водных растворов не выделено. Гидроксид Pb(II) $\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обладает *амфотерными* свойствами с преобладанием основных и растворяется как в кислотах с образованием солей свинца(II), так и в щелочах с образованием гексагидроксоплюмбатов или гидроксоплюмбитов:



При стоянии или нагревании гидроксид Pb(II) разлагается с выделением PbO .

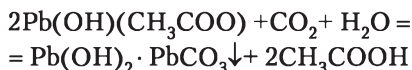
Константы диссоциации гидроксида Pb(II) по кислотному типу $K_{\text{д}} = 10^{-12}$, а по основному $K_{\text{д1}} = 10^{-3}$ и $K_{\text{д2}} = 10^{-8}$. Поэтому он в основном проявляет не кислотные, а основные свойства. В случае коррозии металла и его сплавов в присутствии воды или влажного воздуха образуется гидроксид Pb(II) . Соли свинца с катионом Pb^{2+} получают косвенно:



В присутствии водного раствора аммиака образуется основной ацетат свинца:



При пропускании CO_2 через раствор основного ацетата выделяется основной карбонат:

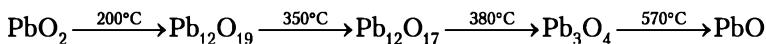


который применяли художники во времена Ренессанса и позже как белила. Свинцовые белила постепенно чернели, (образовывался PbS), так как они реагировали со следами H_2S , которые всегда имеются в воздухе. Краски со временем темнели. Реставрация картин проводится с применением H_2O_2 ; при этом PbS превращается в PbSO_4 белого цвета.

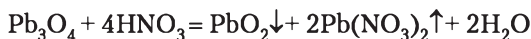
Диоксид свинца PbO_2 существует в двух модификациях: ромбической, в которой $\alpha\text{-PbO}_2$ черного цвета, и тетраго-

нальной, где $\beta\text{-PbO}_2$ темно-бордового цвета. Трансформация модификаций осуществляется при температуре 300°C и давлении свыше 130 МПа.

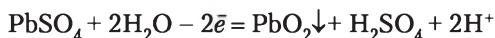
При нагревании на воздухе PbO_2 разлагается по схеме:



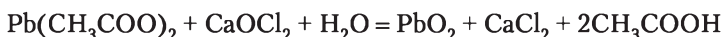
Диоксид свинца PbO_2 нельзя получить непосредственно путем нагревания свинца на воздухе. При этом образуются желтого цвета монооксид PbO и ярко-красный Pb_3O_4 (сурик). Практически PbO_2 получают разложением сурика в азотной кислоте:



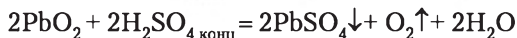
а также электрохимическим окислением солей $\text{Pb}(\text{II})$:



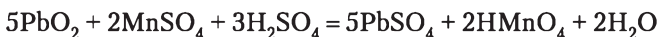
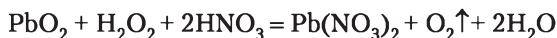
В лаборатории PbO_2 получают окислением ацетата свинца хлорной известью CaOCl_2 :



При нагревании в токе водорода диоксид PbO_2 восстанавливается до PbO . В воде и разбавленных кислотах HCl , H_2SO_4 , HNO_3 он не растворяется. Диоксид PbO_2 реагирует с концентрированными хлороводородной (соляной) и серной кислотами. При этом степень окисления свинца изменяется с +4 на +2 с выделением хлора или кислорода:



В кислой среде PbO_2 ведет себя как сильнейший окислитель:

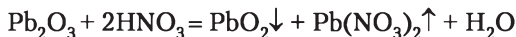


PbO_2 — амфотерное соединение. Оно растворимо не только в кислотах, но и в сильных основаниях с образованием плюмбат-ионов, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$:

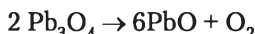


Если же PbO_2 сплавить с твердой щелочью, то образуется плюмбат состава Na_2PbO_3 .

Оксид свинца Pb_2O_3 ($Pb^{II}Pb^{IV}O_3$) состоит из смешанно-валентных оксидов PbO и PbO_2 ; существует в кубической структуре оранжевого цвета и в моноклинной структуре черного цвета. Оксид Pb_2O_3 нерастворим в воде, азотная кислота разрушает его:



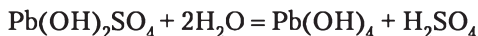
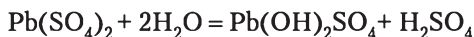
Оксид Pb_3O_4 ($Pb_2^{II}Pb^{IV}O_4$) называют свинцовым суриком; он имеет тетрагональную структуру; цвет — интенсивно оранжевый; состоит из цепочек октаэдров $Pb^{IV}O_6$, связанных друг с другом атомами свинца в степени окисления +2, окруженных тремя атомами кислорода. Существует в двух модификациях: низкотемпературной α и высокотемпературной β ; на воздухе при температуре выше $570^\circ C$ разлагается до PbO :



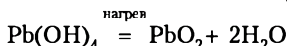
Получают свинцовый сурик Pb_3O_4 прокаливанием мелкодисперсного порошка PbO при $500^\circ C$ в потоке воздуха.

В воде Pb_3O_4 плохо растворим, хорошо растворяется в расплавленной соли $NaNO_3$, в растворе $HClO_4$. При растворении в HNO_3 образуется PbO_2 . Образует PbO_2 и $PbCl_2$ в разбавленном растворе хлороводородной (соляной) кислоты. При действии $HCl_{конц}$ в результате *Redox*-процесса получается PbO_2 и Cl_2 . Действие на него концентрированных водных растворов щелочей приводит к гидроксоплюмбатам(II) и (IV) отдельно.

Гидроксид свинца(IV) получают при гидролизе солей и галогенидов свинца, например:

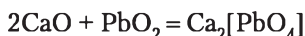


при нагревании которого получают PbO_2 :

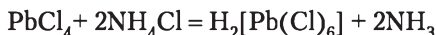


Гидратов оксидов свинца(IV) определенного состава, очевидно, не существует, что подтверждают рентгенограммы, где имеются только линии, принадлежащие соответствующим оксидам. Если гидроксиды выделяются в реакциях, то им приписывают, например, формулу $PbO_2 \cdot nH_2O$, аналогично олову.

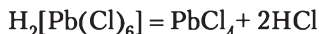
При сплавлении с оксидом кальция:



получают плюмбат кальция, в котором свинец в степени окисления +4 и входит в состав аниона. Свинец(IV) более сильный комплексообразователь, чем свинец(II) и имеет большие координационные числа вплоть до 6, 7, 8 благодаря большому заряду комплексообразователя и меньшему радиусу катиона:

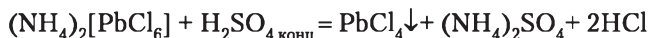
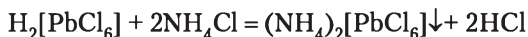


Но комплексы Pb(IV) не стабильны и разрушаются даже при слабом нагревании:

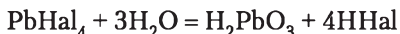


Галогениды. Известны **галогенопроизводные Pb(II) и Pb(IV)**. **Дигалогениды PbHal₂** — кристаллы, устойчивые в сухом воздухе при обычной температуре, во влажном воздухе при нагревании они гидролизуются; при нагревании на воздухе окисляются до оксигалогенидов типа Pb₂OHal₂, Pb₅O₄Hal₂. Способность к окислению повышается в ряду F < Cl < Br < I. Растворимость в воде увеличивается при добавлении одноименных ионов Hal⁻ в связи с образованием комплексных анионов [PbHal₃]⁻ и [PbHal₄]²⁻. Легко образуются смешанные галогениды, например PbHalF. Дигалогениды свинца PbCl₂, PbBr₂ и PbI₂ получают осаждением из водных растворов солей Pb(II) растворами, содержащими ион Hal⁻, а также взаимодействием PbO с соответствующими галогеноводородными кислотами.

Из **тетрагалогенидов свинца** известны PbF₄ и PbCl₄. Тетрабромид и тетраiodид Pb не получены, так как с сильными восстановителями Br⁻ и I⁻ не может не реагировать столь сильный окислитель как Pb⁴⁺. Тетрафторид и тетрахлорид получают соответственно действием фтора на PbF₂ и действием хлора на PbCl₂ (суспензия в хлороводородной (соляной) кислоте). При получении PbCl₄ промежуточно образуется нестабильная гексахлоросвинцовая кислота H₂[PbCl₆], которую осаждают в виде аммиачной соли (NH₄)₂[PbCl₆] и разлагают охлажденной концентрированной серной кислотой, с которой PbCl₄ не реагирует:



Галогениды свинца активно взаимодействуют с водой:



Для галогенидов PbHal_4 свинца, особенно фторидов, характерны реакции присоединения:



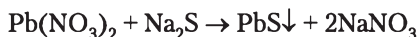
Другие важнейшие соединения свинца. Гидрид свинца PbH_4 (плюмбан) образуется значительно труднее, чем гидрид олова. Он был получен в 1920 г. Ф. Паннетом. Соединение свинца с водородом PbH_4 — бесцветный газ с температурой сжижения -13°C , который очень легко разлагается на Pb и H_2 и получается в небольших количествах при действии разбавленной галогеноводородной (соляной) кислоты на Mg_2Pb .

Сульфид свинца PbS (минерал галенит, свинцовый блеск) — кристаллическое соединение с окраской от синесерого до серебристо-серой с температурами плавления и кипения соответственно 1114 и 1281°C и плотностью $7,5 \text{ г/см}^3$. Сульфид свинца(II) получают несколькими различными способами:

взаимодействием расплава или парообразного свинца с серой:

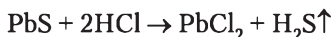


осаждением из водного раствора солей Pb(II) сероводородом или какими-либо другими сульфидами:



В парах однако происходит частичное разложение сульфида свинца и образование следующих соединений: Pb_2S_2 , Pb , S_2 , PbS_2 .

Сульфид PbS не растворим в воде, щелочах и разбавленных кислотах (кроме азотной). Хлороводородная (соляная) и серная (средней концентрации) кислоты выделяют сероводород из сульфида, а концентрированные кислоты-окислители окисляют сульфид свинца(II) до сульфата свинца:



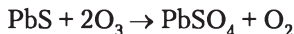
При прокаливании в потоке кислорода или воздуха происходит окисление атома серы и образуется оксид свинца(II):



Восстановить сульфид свинца до металлического свинца можно нагреванием в токе водорода:



Он легко окисляется озоном по схеме следующей реакции:



Свинец(IV) является одним из сильнейших окислителей и устойчивого дисульфида свинца не образует. **Соединение** PbS_2 не является буквально сульфидом свинца(IV), а является персульфидом свинца(II), в молекуле которого присутствует группировка S_2^{2-} аналогично пероксид-иону. Дисульфид свинца(IV) не существует в природе и не может быть получен синтетическим методом, так как ион Pb^{4+} является сильным окислителем, а ион S^{2-} — сильным восстановителем. При попытке получения PbS_2 происходит следующая окислительно-восстановительная реакция:



Известны **селенид** PbSe , **теллурид** PbTe , **азид** $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Последний чрезвычайно опасен в обращении (взрывчатое вещество для капсулей детонаторов). Селенид и теллурид — кристаллические вещества серого цвета с кубической структурой устойчивы при обычной температуре и давлении. Получают их сплавлением простых веществ в вакууме. Кислотами-окислителями они разлагаются на соли и соответственно селен или теллур.

Производными Pb(IV) являются **свинцовоорганические соединения** составов R_4Pb ; R_3PbHal (Hal — галогены); $\text{R}_3\text{Pb} - \text{PbR}_3$, R_2PbO и т.д., где R — органический радикал. Органические производные свинца — бесцветные очень ядовитые жидкости. Один из методов их синтеза — действие алкилгалогенидов на сплав свинца с натрием:



Тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ используют в качестве **антидетонатора в моторном топливе**, что экологически опасно. Соединения R_4Pb разлагаются при нагревании с образованием тонкой пленки чистого металла свинца. Действием газообразного HCl можно отщеплять от тетразамещенных свинца один алкильный радикал за другим, заменяя их на хлор.

Применение

Углерод — основа жизни на Земле. Химия углерода — это химия не одного элемента, а целых классов соединений этого элемента — *органической химии*. В настоящее время известно более 700 тыс. неорганических и более 20 млн углеродсодержащих органических соединений.

Углерод широко используется в виде простых веществ. Драгоценный алмаз — в ювелирных украшениях; непрозрачный алмаз — как ценный абразив, а также материал для изготовления резцов и другого инструмента. Древесный уголь и другие аморфные формы углерода применяются для обесцвечивания, очистки, адсорбции газов, в различных областях техники, где требуются адсорбенты с развитой поверхностью. Графит применим для изготовления плаvilных тиглей, футеровочных плит, электродов, твердых смазочных материалов; в ракетной технике. Его используют в качестве замедлителя быстрых нейтронов в ядерных реакторах и в качестве компонента состава для изготовления стержней для карандашей; для получения алмаза и как наполнитель пластмасс. Каменноугольный кокс в черной металлургии является топливом и восстановителем в доменных печах и вагранках. Нефтяной и электродный пековый кокс применяется для изготовления угольных и графитированных электродов, реже — как топливо. Сажа (технический углерод) применяется как наполнитель в производстве резины, пластмасс; как пигмент в лакокрасочной промышленности; для изготовления электродов и т.п. Карбиды, соединения углерода с металлами, а также с бором и кремнием (например, Al_4C_3 , SiC , B_4C) отличаются высокой твердостью и используются для изготовления абразивного и режущего инструмента. Углерод применяется для получения металлов из их оксидов.

Углерод входит в состав сталей и сплавов в элементарном состоянии и в виде карбидов. Насыщение поверхности стальных отливок углеродом при высокой температуре (цементация) значительно увеличивает поверхностную твердость и износостойкость.

Датировка предметов древности по радиоуглероду ^{14}C удобна и достаточно точна.

Карбонат кальция (известняк) служит сырьем в производстве извести, цемента, карбида кальция (CaC_2). Доломит — сырье в производстве огнеупоров. Карбонат и гидрокарбонат натрия — стиральная и пищевая сода. Одним из потребите-

лей кальцинированной соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$) является стекольная промышленность.

Наибольшее применение **кремний** находит в качестве легирующей добавки при производстве сплавов для придания прочности алюминию, меди и магнию и для получения ферросилицидов, имеющих важное значение в производстве сталей и полупроводниковой техники. В металлургии кремний применяют как восстановитель (для получения силикомарганца, силикоалюминия и др.), для раскисления — удаления растворенного в расплавленных металлах кислорода. Кремний является компонентом электротехнических и других сталей, чугунов, бронз, силуминов.

Кремний — один из основных полупроводниковых материалов в электронике. Приборы на его основе могут работать при температуре до 200°C . Его используют для изготовления интегральных схем, диодов, транзисторов, солнечных батарей, фотоприемников, детекторов частиц в ядерной физике, а также линз в приборах ИК-спектроскопии.

Кремний служит также сырьем для производства кремнийорганических соединений или силиконов, получаемых в виде масел, смазок, работающих в температурном интервале от -50 до $+200^\circ\text{C}$, в производстве пластмасс и пластичных (до -60°C) синтетических каучуков. Они также используются в качестве изоляционных материалов и покрытий, защищающих от влаги.

Гели и золи кремниевых кислот, силикагели применяют для поглощения (сорбции) паров и газов в промышленных аппаратах, в фильтрах для очистки воды.

Кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ используется в производстве фторосиликатов, в химических источниках тока, для полировки и травления стекла, является консервантом древесины и реагентом для укрепления глиняных почв и поверхности бетонных сооружений.

Силикатные клеи производят на основе водных растворов силикатов натрия и калия (жидких стекол). Они применяются для склеивания керамики, стекол, асбеста, металлов, картона, бумаги и т.д. Силикатные краски состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ образуют долговечные огнезащитные покрытия и применяются в строительстве для наружных и внутренних работ. Природные силикаты — компоненты керамики, стекол, глазури, эмалей и т.п. Глинозем и алюмосиликаты — сырье в производстве фарфора.

Силикаты и алюмосиликаты — основа в производстве цемента, вяжущих материалов гидравлического твердения.

После тонкого измельчения сырья и приготовления однородной смеси заданного состава ее обжигают во вращающейся или шахтной печи до спекания при температуре 1450–1550°C. Полученный клинкер измельчают в тонкий порошок вместе с небольшим количеством минеральных добавок. Основная разновидность цемента — поргланцимент, применяемый как основной компонент бетонов, строительных растворов.

Германий — полупроводниковый материал, используется в технике и радиоэлектронике при производстве транзисторов и микросхем. Тонкие пленки Ge, нанесенные на стекло, применяют в качестве сопротивлений в радарных установках. Сплавы Ge с металлами используются в датчиках и детекторах. Теллурид германия издавна применяется как стабильный термоэлектрический материал и компонент термоэлектрических сплавов (термо-э.д.с 50 мкВ/К).

Совершенно исключительное стратегическое значение имеет металлический германий сверхвысокой чистоты в производстве линз и призм инфракрасной оптики. Для этих же целей применяют и диоксид германия. Крупнейший потребитель германия — инфракрасная оптика, используемая в компьютерах, приборах ночного видения, системах наведения и прицелах ракет, исследованиях и картографировании земной поверхности со спутников. Германий применяется также в оптиковолоконных системах (добавки тетрафторида германия в стекловолокно) и в электронных полупроводниковых диодах.

Классический полупроводник германий оказался важным и для решения проблемы по созданию сверхпроводящих материалов, работающих при температуре жидкого водорода. Водород, как известно, переходит из газообразного в жидкое состояние при температуре $-252,6^{\circ}\text{C}$, или 20,5 К. В начале 1970-х гг. была получена пленка из сплава германия с ниобием толщиной всего в несколько тысяч атомов. Эта пленка сохраняет сверхпроводимость при температуре 23,2 К и ниже.

В современном мире более трети добываемого **олова** расходуется на изготовление пищевой жести и емкостей для напитков. Жесть в основном состоит из стали, но имеет покрытие из олова обычно толщиной менее 0,4 мкм.

Одна треть олова идет на изготовление припоев. Припой — это сплавы олова со свинцом в разных пропорциях в зависимости от назначения. Сплав, содержащий 62% Sn

и 38% Pb, называется эвтектическим и имеет самую низкую температуру плавления среди сплавов системы Sn — Pb. Он входит в составы, используемые в электронике и электротехнике. Другие свинцово-оловянные сплавы, например, 30% Sn + 70% Pb, имеющие широкую область затвердевания, используются для пайки трубопроводов и как припайный материал. Применяются и оловянные припои без свинца. Сплавы олова с сурьмой и медью используются как антифрикционные сплавы (баббиты, бронзы) в технологии подшипников для различных механизмов. Современные оловянно-свинцовые сплавы содержат 90—97% Sn и небольшие добавки меди и сурьмы для увеличения твердости и прочности. В отличие от ранних и средневековых свинецосодержащих сплавов, современная посуда из сплавов олова безопасна для использования. Олово входит в состав типографского сплава гарт. Важнейший материал для электроники — станиоль (почти чистое олово, превращенное в листы, примерно с 5% примесей).

Олово легко образует сплавы со многими металлами. Оловянные покрытия имеют хорошее сцепление с основой, обеспечивают хорошую коррозионную защиту и красивый внешний вид. Оловянные и оловянно-свинцовые покрытия можно наносить, погружая специально подготовленный предмет в ванну с расплавом, однако большинство оловянных покрытий и сплавов олова со свинцом, медью, никелем, цинком и кобальтом осаждают электролитически из водных растворов. Наличие большого диапазона составов для покрытий из олова и его сплавов позволяет решать многообразные задачи промышленного и декоративного характера.

Олово образует различные химические соединения, многие из которых находят важное промышленное применение. Кроме многочисленных неорганических соединений, получены металлоорганические соединения, известные как оловоорганические. Водные растворы хлоридов, сульфатов и фтороборатов олова служат электролитами для осаждения олова и его сплавов. Оксид олова применяют в составе глазури для керамики; он придает глазури непрозрачность и служит красящим пигментом. Оксид олова можно осаждать из растворов в виде тонкой пленки на различных изделиях, что придает прочность стеклянным изделиям (или уменьшает вес сосудов, сохраняя их прочность). Рубиновое стекло получают, добавляя SnO. Золотисто-желтые

кристаллы SnS_2 называют «сусальным золотом» (им золотят деревянные поверхности).

Введение станната цинка и других производных олова в пластические и синтетические материалы уменьшает их возгораемость и препятствует образованию токсичного дыма. Эта область применения становится важнейшей для соединений олова. В радиотехнике применяют в качестве диэлектрика станнат бария BaSnO_3 . Огромное количество оловоорганических соединений расходуется в качестве стабилизаторов поливинилхлорида — вещества, используемого для изготовления тары, трубопроводов, прозрачного кровельного материала, оконных рам, водосточков и др. Другие оловоорганические соединения используются как сельскохозяйственные химикаты, для изготовления красок и консервации древесины.

Благодаря мягкости **свинца** (по десятибалльной шкале Мооса сравнительная твердость элемента выражается цифрой 1,5) его широко используют в чистом виде. Чтобы получить на свинце какое-либо изображение, не требуется чеканка, достаточно простого тиснения. Поэтому и изготавливали свинцовые печати. Слово «пломба», по-видимому, произошло от латинского названия свинца — *plumbum* (по-французски название этого химического элемента — *plomb*). Товарные вагоны, складские и другие помещения долгое время опечатывали свинцовыми пломбами. В настоящее время их делают из разных материалов. Свинец легко куется и прокатывается. Свинцовую проволоку получают, продавливая его через фильеру.

Наибольшее количество свинца расходуется на изготовление пластин свинцовых аккумуляторов, на оболочку электрических кабелей, внутреннее покрытие резервуаров, покрытие медных листов кровельного материала и особенно в химической промышленности, где он почти незаменим в производстве и хранении серной кислоты. Все эти области применения объясняются коррозионной стойкостью свинца. Свинец на воздухе практически сразу покрывается тонкой защитной пленкой оксида свинца, поэтому поверхность металла становится очень инертной. Поскольку свинец хорошо поглощает γ -излучение, он используется для радиационной защиты в рентгеновских установках и в ядерных реакторах.

Значительное применение находят сплавы свинца. Пьютер (сплав олова со свинцом), содержащий 85–90% Sn

и 10–15% Pb, формуется, недорог и используется в производстве домашней утвари. Припой, содержащий 67% Pb и 33% Sn, применяют в электротехнике. Сплавы свинца с сурьмой используют в производстве пуль и типографского шрифта, а сплавы свинца, сурьмы и олова — для фигурного литья и подшипников. Сплавы свинца с сурьмой незаменимы для оболочек кабелей и пластин электрических аккумуляторов. Соединения свинца «работают» в производстве красителей, красок, инсектицидов, стеклянных изделий и как добавки к бензину.

Нитрат свинца применяется в производстве мощных смесевых взрывчатых веществ. Теллурид свинца широко применяется в качестве термоэлектрического материала (термо-э.д.с 350 мкВ/К). Азид свинца является наиболее широко употребляемым детонатором (инициирующее взрывчатое вещество). Перхлорат свинца используется для приготовления тяжелой жидкости (плотностью 2,6), используемой при флотационном обогащении руд. Он иногда применяется в мощных смесевых взрывчатых веществах как окислитель. Фторид свинца самостоятельно, а иногда совместно со фторидом висмута, меди или серебра служит в качестве катодного материала в химических источниках тока. Висмутат свинца, сульфид свинца, йодид свинца — катодный материал в литиевых аккумуляторных батареях. Теллурид свинца — самый широкоприменяемый материал в производстве термоэлектродгенераторов и термоэлектрических холодильников. Диоксид свинца широко применяется не только в свинцовом аккумуляторе, на его основе также производятся многие резервные химические источники тока, например свинцово-хлорный элемент, свинцово-плавиковый элемент и др.

Физиологическая активность

Углерод — важнейший биогенный элемент, составляющий основу жизни на Земле, структурная единица огромного числа органических соединений, участвующих в построении организмов и обеспечении их жизнедеятельности (биополимеры, а также многочисленные низкомолекулярные биологически активные вещества — витамины, гормоны, медиаторы и др.). Значительная часть необходимой организмам энергии образуется в клетках за счет окисления углерода. Возникновение жизни на Земле рассматривается в современной науке как сложный процесс эволюции углеродсодержащих соединений.

Уникальная роль углерода в живой природе обусловлена его свойствами, которыми в совокупности не обладает ни один из других элементов Периодической системы элементов. Между атомами углерода, а также между углеродом и атомами других элементов образуются прочные химические связи, которые, однако, могут быть разорваны в сравнительно мягких физиологических условиях (эти связи могут быть одинарными, двойными и тройными). Способность углерода образовывать четыре равнозначные валентные связи с другими атомами углерода создает возможность для построения углеродных скелетов различных типов — линейных, разветвленных, циклических. Показательно, что всего три элемента — С, О и Н — составляют 98% общей массы живых организмов. Этим достигается определенная экономичность в живой природе: при практически безграничном структурном разнообразии углеродистых соединений небольшое число типов химических связей позволяет намного сократить количество ферментов, необходимых для расщепления и синтеза органических веществ. Особенности строения атома углерода лежат в основе различных видов изомерии органических соединений. Способность к оптической (хиральной) изомерии оказалась решающей в биохимической эволюции аминокислот, углеводов и некоторых алкалоидов.

Согласно общепринятой гипотезе А. И. Опарина, первые органические соединения на Земле имели абиогенное происхождение. Источниками углерода служили метан (CH_4) и цианистый водород (HCN), содержащиеся в первичной атмосфере Земли. С возникновением жизни единственным источником неорганического углерода, за счет которого образуется все органическое вещество биосферы, является оксид углерода(IV) (CO_2), находящийся в атмосфере, а также растворенный в природных водах в виде иона HCO_3^- . Наиболее мощный механизм усвоения (ассимиляции) углерода (в форме CO_2) — фотосинтез — осуществляется повсеместно зелеными растениями (ежегодно ассимилируется около 100 млрд т CO_2). На Земле существует и эволюционно более древний способ усвоения CO_2 путем хемосинтеза. В этом случае микроорганизмы-хемосинтетики используют не лучистую энергию Солнца, а энергию окисления неорганических соединений. Большинство животных потребляют углерод с пищей в виде уже готовых органических соединений. В зависимости от способа усво-

ения органических соединений принято различать автотрофные организмы и гетеротрофные организмы. Применение для биосинтеза белка и других питательных веществ микроорганизмов, использующих в качестве единственного источника углерода углеводороды нефти, — одна из важных современных научно-технических проблем.

Содержание углерода в живых организмах в расчете на сухое вещество составляет: 34,5—40% у водных растений и животных, 45,4—46,5% у наземных растений и животных и 54% у бактерий. В процессе жизнедеятельности организмов в основном за счет тканевого дыхания, происходит окислительный распад органических соединений с выделением во внешнюю среду CO_2 . Углерод выделяется также в составе более сложных конечных продуктов обмена веществ. После гибели животных и растений часть углерода вновь превращается в CO_2 в результате осуществляемых микроорганизмами процессов гниения. Таким образом, происходит круговорот углерода в природе. Значительная часть углерода минерализуется и образует залежи ископаемого углерода: каменные угли, нефть, известняки и др. Помимо основной функции — источника углерода — диоксид углерода CO_2 , растворенный в природных водах и в биологических жидкостях, участвует в поддержании оптимальной для жизненных процессов кислотности среды. В составе CaCO_3 углерод образует наружный скелет многих беспозвоночных (например, раковины моллюсков), а также содержится в кораллах, яичной скорлупе птиц и др. Такие соединения углерода, как HCN , CO , CCl_4 , преобладавшие в первичной атмосфере Земли в добиологический период, в дальнейшем в процессе биологической эволюции превратились в сильные антиметаболиты обмена веществ.

Помимо стабильных изотопов углерода в природе распространен радиоактивный нуклид ^{14}C (в организме человека его содержится около 0,1 мккюри). С использованием этого изотопа углерода в биологических и медицинских исследованиях связаны многие крупные достижения в изучении обмена веществ и круговорота углерода в природе. Так, с помощью радиоуглеродной метки была доказана возможность фиксации CO_2 растениями и обмена веществ в тканях животных, установлена последовательность реакций фотосинтеза, изучен обмен аминокислот, прослежены пути биосинтеза многих биологически активных соединений и т.д. Применение ^{14}C способствовало успехам молекулярной биологии в изучении механизмов биосинтеза белка

и передачи наследственной информации. Определение удельной активности ^{14}C в углеродсодержащих органических остатках позволяет судить об их возрасте, что используется в палеонтологии и археологии.

Следует отметить, что многие как неорганические, так и органические соединения углерода токсичны или ядовиты. При работе с ними требуется строгое соблюдение правил техники безопасности.

Кремний в растениях и живых организмах находится в виде различных соединений, участвующих главным образом в образовании твердых скелетных частей и тканей. Особенно много кремния могут накапливать некоторые морские растения (например, диатомовые водоросли) и животные (например, кремнегоровые губки, радиолярии), образующие при отмирании на дне океана мощные отложения оксида кремния(IV). Среди наземных растений много кремния накапливают злаки, осоки, пальмы, хвощи. У позвоночных животных содержание оксида кремния(IV) в зольных веществах составляет 0,1—0,5%. В наибольших количествах кремний обнаружен в плотной соединительной ткани, почках, поджелудочной железе человека, в суточном рационе которого содержится до 1 г кремния. При высоком содержании в воздухе пыли оксида кремния(IV) она попадает в легкие человека и вызывает заболевание — силикоз. Кремнийорганические соединения — арилсилатроны оказались токсичными для всех теплокровных животных.

Роль кремния в жизни высших животных и человека долгое время оставалась неясной. Было широко распространено мнение о биологической инертности и бесполезности соединений кремния. Однако при переломах костей содержание кремния в месте перелома возрастает почти в 50 раз. Минеральные воды с высоким содержанием кремния (например, известная кавказская вода «Джермук») оказывают благотворное влияние на здоровье людей, особенно пожилых.

В настоящее время нельзя сказать, что роль кремния в жизни окончательно выяснена. Имеющиеся многочисленные наблюдения позволяют прийти к заключению о необходимости широких и тщательных исследований (в том числе на молекулярном уровне) роли кремния в живых организмах и изыскания возможностей использовать соединения этого элемента для лечения и профилактики различных заболеваний и травм, а также для борьбы со старением. Дело в том, что установлены возрастные особенности

кремниевого обмена в организме: с возрастом содержание этого элемента в костной ткани, артериях и коже существенно уменьшается.

Германий не токсичен; доза 100 мг/кг (внутри) и 4 мг/кг (внутримышечно) при однократном введении не оказывают на человека токсического действия. Германий выводится из организма преимущественно с мочой (90%). Данные по величине летальной дозы германия для человека отсутствуют. В организм человека германий поступает с пищей. Значительное количество германия содержится в чесноке, рыбе, отрубях, овощах, семенах, грибах и корне женьшеня (0,01—1 мкг/г). Среднесуточное поступление германия с пищей в организм человека составляет 0,4—1,5 мг. Германий хорошо абсорбируется организмом (около 95%) и относительно равномерно распределяется по органам и тканям (как во внеклеточных, так и внутриклеточных пространствах).

Недостаточное содержание германия в рационе сопровождается повреждением костного скелета у крыс. В экспериментах на животных установлено, что некоторые органические соединения этого биоэлемента обладают противоопухолевыми свойствами. Основные проявления дефицита германия: развитие остеопороза; повышение риска развития онкологических заболеваний. Для повышения уровня германия в организме используют препараты, содержащие германий (например, российский препарат «Гермавит»). При избытке германия применяют симптоматическое лечение, также возможно использование комплексобразователей.

Отходы угледобывающей и коксовой промышленности служат источником загрязнения окружающей среды германием. В золе углей содержится до 120 мкг/г германия.

Неорганические соли германия более токсичны, чем органические. Основные проявления избытка германия: раздражение кожи (при контакте с GeCl_2); поражение печени и почек (при очень высоких дозах). Синергисты и антагонисты германия не известны.

Олово поступает в организм человека преимущественно с пищей. В молоке и в свежих овощах концентрации олова невелики и обычно составляют 1 мкг/г и ниже. Значительно выше содержание олова в жирах и жирной рыбе (до 130 мкг/г).

В течение суток в организм взрослого человека поступает до 50 мг олова; 3—10% от этого количества всасывается

в желудочно-кишечном тракте. В организме в основном олово находится в виде жирорастворимых солей. В тканях оно присутствует в концентрациях от 0,5 до 4,0 мкг/г. На кости приходится 0,8 мкг/г олова, на почки, сердце и тонкий кишечник — 0,1 мкг/г. Средний уровень олова в моче составляет 0,05–1,5 мкг/л, волосах — 0,05–1,5 мкг/г. В мозге новорожденных олово не обнаруживается. Олово входит в состав желудочного фермента гастрина, оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, способно усиливать процессы роста. Выделяется олово из организма с желчью и мочой.

Полагают, что оптимальная интенсивность поступления олова в организм составляет 2–10 мг/день. Дефицит олова может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/день и менее). Токсичность самого олова и большинства его неорганических соединений невелика. Порог токсичности равен 20 мг/день. Токсическая доза для человека — 2 г. По летальной дозе олова для человека данных нет.

В экспериментах на животных показано, что дефицит олова сопровождается замедлением роста и привеса, нарушением минерального состава внутренних органов, ухудшением слуха у подопытных животных.

Олово не относится к особо токсичным металлам, однако избыток олова в организме может сопровождаться неприятными ощущениями (металлический привкус). При избыточном поступлении олово накапливается в печени, почках, скелете и мышцах. Органические соединения олова при поступлении в желудочно-кишечный тракт проявляют выраженный кумулятивный эффект (накапливание) с последующим развитием хромосомных aberrаций (изменений) в клетках костного мозга. Основные проявления избытка олова: головокружения; постоянные головные боли; расстройства зрения; раздражение кожи; станиоз (изменения в легких); снижение аппетита; металлический привкус во рту; тошнота, боли в животе, поносы; увеличение печени; повышение уровня трансаминаз в крови; гипергликемия; снижение содержания в организме цинка и меди.

Острых отравлений, вызываемых широко используемым в промышленности элементарным оловом, практически не встречается. Отдельные случаи отравлений, описанные в литературе, по-видимому, вызваны выделением AsH_3 при случайном попадании воды на отходы очистки

олова от мышьяка. У рабочих оловоплавильных заводов при длительном воздействии пыли оксида олова (так называемое черное олово, SnO) могут развиваться пневмокониозы. У рабочих, занятых изготовлением оловянной фольги, иногда отмечаются случаи хронической экземы. Тетрахлорид олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) при концентрации его в воздухе выше 90 мг/м^3 раздражающе действует на верхние дыхательные пути, вызывая кашель. Попадая на кожу, тетрахлорид олова вызывает ее изъязвления.

Сильный судорожный яд — так называемый оловянистый водород (станнин, или «станнометан», SnH_4). Вероятность образования его в производственных условиях ничтожна. Тяжелые отравления при употреблении в пищу давно изготовленных консервов могут быть связаны с образованием в консервных банках SnH_4 (за счет действия на оловянную полуду банок органических кислот их содержимого). Для острых отравлений «оловянистым водородом» характерны судороги, нарушение равновесия; возможен смертельный исход.

Органические соединения олова, особенно ди- и триалкильные, обладают выраженным действием на центральную нервную систему. Признаки отравления триалкильными соединениями: головная боль, рвота, головокружение, судороги, парезы, параличи, зрительные расстройства. Нередко развиваются коматозное состояние, нарушения сердечной деятельности и дыхания со смертельным исходом. Токсичность диалкильных соединений олова несколько ниже, в клинической картине отравлений преобладают симптомы поражения печени и желчевыводящих путей.

В случаях хронической интоксикации оловом и его соединениями могут быть рекомендованы диетотерапия, гепатопротекторы и другие симптоматические средства. Возможно назначение хелатирующей терапии (в крайних случаях) и препаратов меди и цинка в качестве антагонистов.

Свинец в организм человека попадает с пищей (около $0,22 \text{ мг}$), водой ($0,1 \text{ мг}$), пылью ($0,08 \text{ мг}$). Безопасный суточный уровень поступления свинца для человека $0,2\text{--}2 \text{ мг}$. Выделяется он главным образом с калом ($0,22\text{--}0,32 \text{ мг}$), меньше с мочой ($0,03\text{--}0,05 \text{ мг}$). В теле человека содержится в среднем около 2 мг свинца (в отдельных случаях — до 200 мг). У жителей промышленно развитых стран содержание свинца в организме выше, чем у жителей аграрных стран; у горожан выше, чем у сельских жителей.

Основное депо свинца — скелет (90% всего свинца организма). В печени накапливаются 0,2—1,9 мкг/г; в крови — 0,15—0,40 мкг/мл; в волосах — 24 мкг/г; в молоке — 0,005—0,15 мкг/мл. Он содержится также в поджелудочной железе, почках, головном мозге и других органах. Концентрация и распределение свинца в организме животных близки к показателям, установленным для человека. При повышении уровня свинца в окружающей среде возрастает его отложение в костях, волосах, печени.

Отравления свинцом и его соединениями возможны при добыче руд и выплавке свинца, при производстве свинцовых красок, в полиграфии, гончарном, кабельном производствах, при получении и применении тетраэтилсвинца и др. Бытовые отравления возникают редко и наблюдаются при употреблении в пищу продуктов, которые длительно хранили в глиняной посуде, покрытой глазурью, содержащей свинцовый сурик или глет. Свинец и его неорганические соединения в виде аэрозолей проникают в организм в основном через дыхательные пути, в меньшей степени — через желудочно-кишечный тракт и кожу. В крови свинец циркулирует в виде высокодисперсных коллоидов — фосфата и альбумината. Выделяется свинец главным образом через кишечник и почки. В развитии интоксикации играют роль нарушения порфиринового, белкового, углеводного и фосфатного обменов, дефицит витаминов С и В₁, функциональные и органические изменения центральной и вегетативной нервной системы. Токсичное влияние свинец оказывает на костный мозг. Отравления могут быть скрытыми (так называемое носительство), протекать в легкой, средней тяжести и тяжелой формах.

Наиболее частые признаки отравления свинцом: кайма (полоска лиловато-аспидного цвета) по краю десен, землисто-бледная окраска кожных покровов; ретикулоцитоз (изменения состава крови), повышенное содержание порфиринов в моче, наличие в моче свинца в количествах 0,04—0,08 мг/л и более и т.д. Поражение нервной системы проявляется астенией, при выраженных формах — энцефалопатией, параличами (преимущественно разгибателей кисти и пальцев рук), полиневритом. При так называемой свинцовой колике возникают резкие схваткообразные боли в животе, запор, что продолжается от нескольких часов до двух-трех недель. Нередко колика сопровождается тошнотой, рвотой, подъемом артериального давления, темпе-

ратуры тела до 37,5–38°C. При хронической интоксикации возможны поражения печени, сердечно-сосудистой системы, нарушение эндокринных функций (например, у женщин выкидыши, дисменорея, меноррагии и др.). Угнетение иммунобиологической реактивности способствует повышенной общей заболеваемости. ПДК в атмосферном воздухе соединений свинца 0,003 мг/м³, в воде 0,03 мг/л, почве 20,0 мг/кг.

Свинец применяется в медицине. Со времен древних греков остались во врачебной практике свинцовые примочки и пластыри. Но главное применение свинца в медицине связано с диагностикой и рентгенотерапией. Он защищает врачей от рентгеновского облучения. Для практически полного поглощения рентгеновских лучей достаточен слой свинца в 2–3 мм.

Глава 24

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические соединения состоят из элементов: С, Н, О, N, Р, галогенов и др. Теория химического строения органических соединений, созданная А. М. Бутлеровым, А. С. Купером, Я. Г. Вант-Гоффом, В. В. Марковниковым, Э. Фишером и другими учеными, определила основополагающие идеи формирования органической химии как науки. Многообразие органических соединений, их многочисленность и разнообразие связаны со строением атомов углерода и способностью образовывать цепи атомов и функциональные производные с неполярными и полярными ковалентными связями. Атомы углерода способны образовывать линейные, разветвленные и циклические структуры. Система научной номенклатуры IUPAC занимает более двухсот томов. В основе классификации находятся главные классы органических соединений:

- **алифатические соединения** с незамкнутой цепью атомов углерода, которые могут быть неразветвленными или разветвленными, содержат простые связи (sp^3 -гибридизация электронных орбиталей атомов углерода), двойные (sp^2 -гибридизация) и тройные связи (sp -гибридизация);

- **алициклические соединения с замкнутыми кольцами (циклами)** атомов углерода с простыми связями (sp^3 -гибридизация) или с двойными связями (sp^2 -, sp^3 -гибридизация электронных орбиталей атомов);

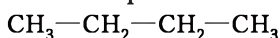
- **ароматические соединения, или арены**, содержащие по меньшей мере одно бензольное кольцо (sp^2 -гибридизация электронных орбиталей атомов углерода) с делокализованными p -электронами, образующими единое электронное облако; сюда же относят соединения с конденсированными ядрами;

- **гетероциклические соединения** имеют замкнутое кольцо из атомов углерода и одного или нескольких атомов других элементов с простыми и кратными связями.

Классы соединений имеют функциональные производные, что по научной или систематической номенклатуре отражается в названиях конкретных соединений.

Одним из способов представления молекулы служит сокращенная структурная формула. Например, сокращенная структурная формула этана $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, а его молекулярная формула или брутто-формула C_2H_6 . **Изомерами** называют соединения, имеющие одинаковую молекулярную формулу, но отличающиеся расположением атомов. Для алканов характерна структурная изомерия, начинающаяся с бутана C_4H_{10} . Нумеруют атомы со стороны, ближе к которой находится старший заместитель атомов водорода. Положение заместителя указывают арабскими цифрами. Число одинаковых заместителей отражают префиксами: два — *ди*; три — *три*; четыре — *тетра*; пять — *пента* и т.д. Необходимо знать названия радикалов (алкилов), которые производят от названий соответствующих углеводородов, заменяя окончания *-ан* на *-ил* (см. примеры в табл. 24.1).

Изомеры:



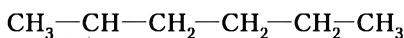
n-бутан



метилпропан



3-метилгексан



2-метилгексан

Таблица 24.1

Примеры радикалов (алкилов)

Алканы	Формула	Алкильная группа	Формула
Метан	CH_4	Метил-	$\text{CH}_3 -$
Этан	C_2H_6	Этил-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$
Пропан	C_3H_8	<i>n</i> -пропил- изопропил-	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \dots \text{CH}_2 -$ $\begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$

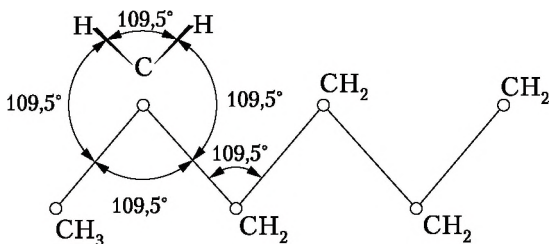
Если в структуре соединения имеются несколько цепей одной и той же длины, то за основу названия выбирают

цепь с максимальным числом разветвлений. При наличии нескольких боковых цепей перечисляют радикалы в порядке возрастания их сложности. Рост числа атомов углерода в радикалах и переход от линейного строения к изостроению отражают сложность структуры радикалов (старшинство).

Различают *первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода* в зависимости от того, с каким числом соседних атомов углерода имеется химическая связь.

Алканы (парафины)

Источником получения метана CH_4 служит природный газ. Алканы вместе с алкенами (олефинами, греч. *oleipha* — мажу) получают при крекинге нефти, из попутных газов. Алканы имеют дополнительное название — парафины (от лат. *Parum affinitas* — лишённые сродства), или насыщенные углеводороды. В них атомы углерода связаны между собой ковалентными связями. Ряд начинается метан CH_4 , далее $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ этан, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ пропан, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ бутан; затем следуют названия от греческих числительных: пентан, гексан, гептан, октан, декан и т.д. Алканы имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, а группа $-\text{CH}_2-$ называется гомологической разностью, образующей гомологические ряды соединений. Алканы имеют в названиях характерное окончание *-ан*. Валентные углы составляют $109,5^\circ$, электронные орбитали атомов углерода в sp^3 -гибризованном состоянии, длина связи $\text{C} - \text{C}$ 0,154 нм:

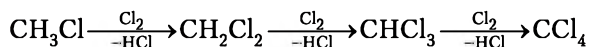


Крекинг нефти осуществляется при температуре $375-450^\circ\text{C}$ (термический крекинг). В присутствии катализатора он протекает в температурном интервале $300-425^\circ\text{C}$ и скорость реакции удваивается при подъеме температуры на 12°C . Относительно большая длительность повышения температуры благоприятствует образованию олефинов, ароматических углеводородов и кокса. Энергия связи

C — C — 350 кДж/моль, а связи C — H 413,7 кДж/моль. Поэтому легче протекает диссоциация связи C — C, однако диссоциация связей C — H и C — C протекает параллельно, так как связи C — H доступны для атаки радикалов и их количество значительно больше. Процесс крекинга этана начинается с зарождения цепи при 450°C (радикально-цепной процесс).

Соединение свободных радикалов между собой и обрыв цепи происходят в основном объеме и на стенках реактора. Реакции, при которых стадия инициирования приводит к двум или более самоподдерживающимся реакциям (рост цепи), заканчивающимися обрывом цепи, называются **цепными реакциями**. Их называют также свободнорадикальными цепными реакциями (в том числе галогенирование, нитрование, окисление алканов). На первой стадии процесса хлорирования алканов молекула хлора распадается на два атома; на второй — атом хлора атакует молекулу, например, метана с образованием метильного радикала ($\text{CH}_3\cdot$) и хлороводорода, на третьей — радикал метил реагирует с молекулой хлора с образованием метилхлорида и снова атома хлора. Реакция заканчивается обрывом цепи (четвертая стадия), если радикалы соединяются. Побочное образование этана в реакции хлорирования метана объясняется тем, что соединяются два реакционноспособных метильных радикала. Реакция экзотермична, поскольку суммарное значение ΔH по стадиям до образования метилхлорида равно 100 кДж/моль.

Реакция хлорирования метана позволяет получать из метилхлорида дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3) и тетрахлорид углерода (CCl_4). Она протекает при радикальной атаке $\text{CH}_3 - \text{Cl}$. Во многих примерах здесь и далее приведены схемы, где вместо знака равенства использована стрелка, обозначающая предпочтительный процесс:

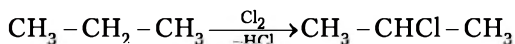


Легкость взаимодействия галогенов с метаном убывает в ряду: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. Относительные скорости реакций согласуются с суммарными значениями ΔH всего процесса галогенирования в целом. При фторировании метана стадия инициирования весьма эндотермична и имеет очень высокую энергию активации. Может показаться, что это препятствует течению реакции. Если даже небольшая часть

молекул F_2 диссоциирует, то при этом начинается рост цепи. Стадии роста цепи при фторировании имеют низкие E_a и экзотермичны ($\Delta H = -425$ кДж/моль). Эта теплота обеспечивает дальнейшую диссоциацию фтора на атомы и течение цепной радикальной реакции.

Бромирование этана почти аналогично хлорированию. Йодирование метана протекает очень медленно, поэтому реакцию считают практически не осуществимой. Это может вызвать удивление, так как первая стадия — инициирование ($I_2 \rightarrow 2I$) протекает сравнительно легко ($\Delta H = +141,8$ кДж/моль), но именно она определяет трудность протекания реакции, несмотря на нагревание (\approx до 300°C).

При хлорировании пропана $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, имеющего два первичных и один вторичный атомы углерода, при низкой температуре образуется больше *изо*-пропилхлорида — 55%, а *н*-пропилхлорида линейной структуры получается всего 45%. Несмотря на меньшее содержание вторичных атомов углерода, атомы водорода у них замещаются предпочтительно (вторичные радикалы стабильнее первичных):

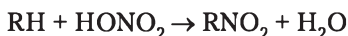


Однако при высокой температуре ($> 405^\circ\text{C}$) соотношение *н*-пропилхлорида и *изо*-пропилхлорида в реакциях равно 3 : 1, т.е. в этих условиях атом хлора реагирует не избирательно и связывается с любым атомом водорода, который он может атаковать.

Процессы называют по атакующей частице. Разработчики механизмов реакций и номенклатуры английские химики Кан, Ингольд и Прелог ввели обозначения: реакция замещения — символ *S* от англ. или нем. *Substitution* — замещение; с индексами *R* — радикальное; *E* — электрофильное (атакует частица электронодефицитная или с зарядом «плюс»); *N* — нуклеофильное (атакует частица с избыточной электронной плотностью на каком-либо атоме или с зарядом «минус»); символ *A* от *Adduction* — присоединение; символ *E* от *Elimination* — отщепление.

По радикальному механизму замещения S_R протекает не только галогенирование, но и нитрование алканов: реакция М. И. Коновалова (1888 г.) с разбавленной азотной кислотой при $250\text{--}450^\circ\text{C}$ и реакция парофазного нитрования (радикальный цепной процесс) при давлении до $0,8\text{--}1$ МПа. Стадии инициирования этих двух процес-

сов различны. В первом процессе легче диссоциирует связь O — N в азотной кислоте, во втором — при сильном нагревании и под давлением скорость реакции определяет диссоциация связи C — N в нитруемом углеводороде R — N:



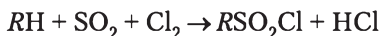
Жидкофазное нитрование по М. И. Коновалову включает:

1) инициирование; 2) рост цепи; 3) обрыв цепи. Побочно при этом образуются спирты ROH и эфиры азотистой кислоты RONO.

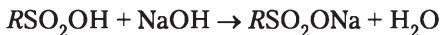
Парофазное нитрование (по А. И. Титову, П. П. Шорыгину, А. В. Топчиеву):

1) инициирование; 2) рост цепи; 3) обрыв цепи. Азотная кислота может быть заменена оксидами азота.

Реакции сульфохлорирования и сульфоокисления используют для получения солей сульфокислот RSO_2ONa , являющихся детергентами (поверхностно-активные вещества — ПАВ):



До 70% производства детергентов (ПАВ) в мире основано на этих вышеприведенных реакциях. Процесс сульфохлорирования требует утилизации хлороводорода. Кроме того, на первой стадии при хлорировании алкана возможно образование побочных продуктов. Поэтому более перспективным является процесс сульфоокисления алканов, в котором соблюдаются экологические требования, меньше стадий, вдвое меньше расход NaOH и целевой продукт получается сразу чистым:

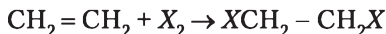


Окислением углеводородов нефти получают карбоновые кислоты. Действие на них водных растворов щелочей образует твердые мыла (ПАВ), т.е. соли $R - COONa$.

Алкены (олефины)

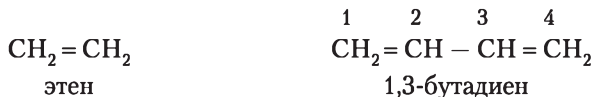
Ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь, называют **алкенами**, или олефинами. Общая формула алкенов — C_nH_{2n} . Алкадиены с сопряженными связями имеют чередование двойных и простых σ -связей.

Так как двойная связь менее прочная, чем углерод-углеродная σ -связь (на 92,1 кДж/моль), то следует ожидать, что атака реагента будет направлена, в первую очередь, на π -систему. Кроме того π -связь рассматривают как легкодоступный источник электронов (электроннодонорные свойства π -связи). В реакциях присоединения к алкенам каждый sp^2 -гибридизованный атом углерода становится sp^3 -гибридизованным:



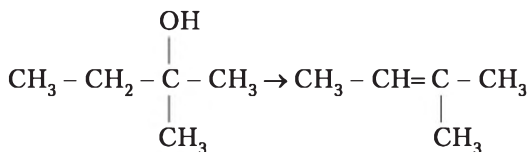
превращение π -связи в две σ -связи

По номенклатуре ИЮПАК в качестве основы для названия алкенов и алкадиенов выбирают самую длинную цепь, содержащую одну, несколько двойных либо сопряженную систему двойных связей. Атом углерода при двойной связи должен получить меньший порядковый номер. Название цепь получает от названия соответствующего алкана с изменением окончания *-ан* на *-ен* или *-диен*:



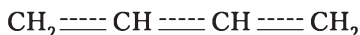
Определенные группы атомов имеют свои названия: $\text{CH}_2 = \text{CH}$ — винил, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ — аллильная группа (аллил), $-\text{CH}_2-$ — метиленовая группа и т.д.

Для получения алкенов используют крекинг продуктов нефтепереработки; этилен и пропилен получают из газов коксования каменного угля. Дегидратация спиртов, происходящая либо при нагревании с серной кислотой, либо под действием Al_2O_3 при температуре выше 350°C, протекает по правилу А. М. Зайцева: водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода, при этом образуется наиболее устойчивый разветвленный алкен, имеющий максимальное число заместителей при атоме углерода, связанном двойной связью:

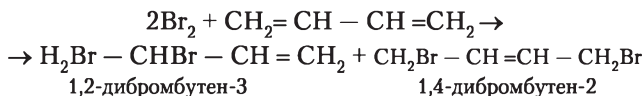


Алкадиены с сопряженными двойными связями (через одну простую) отличаются образованием единого π -элек-

тронного облака вдоль сопряженной системы (перекрываются атомные p -орбитали с образованием трех молекулярных орбиталей), например, в бутадиене-1,3:



Делокализация электронного облака приводит к выравниванию длин связей (порядок связей дробный). В 1,3-бутадиене длины связей $\text{C} = \text{C}$ 0,136 нм, $\text{C} - \text{C}$ 0,148 нм, в то время как длина двойной этиленовой связи 0,133 нм, а длина простой σ -связи 0,154 нм, что энергетически выгодно в диенах, так как делокализация электронного облака в молекуле бутадиена-1,3 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ приводит к меньшей энергии образования соединения, а более стабильны системы, обладающие минимумом энергии. Все четыре атома углерода в бутадиене-1,3 sp^2 -гибридизованны. Поэтому атака 1,3-бутадиена в реакциях возможна как в положение 1—2 (кинетический контроль), так и в положение 1—4 (термодинамический контроль). Если не указаны условия протекания реакции, следует ожидать получения двух различных соединений при бромировании:



Как правило, склонность к 1,2-присоединению имеет место при низких температурах и при продолжительном осуществлении процесса. Но если в реакции при высокой температуре устанавливается равновесие, то получается термодинамически более устойчивый 1,4-продукт.

Помимо изомерии углеродной цепи и изомерии положения двойной связи (структурная изомерия и изомерия положения) алкены могут существовать в виде пространственных (геометрических) изомеров (*цис-транс*-изомерия) (рис. 24.1). Условием образования геометрических изомеров является наличие при двойной связи двух одинаковых заместителей, поскольку π -связь не допускает свободного вращения:

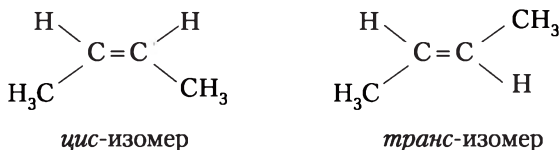
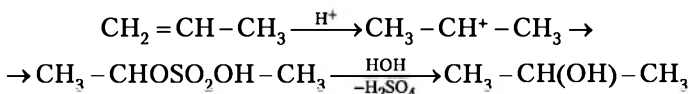


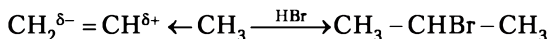
Рис. 24.1. Геометрическая *цис-транс*-изомерия на примере 2-бутена

Теплота сгорания *цис*-2-бутена составляет 2710 кДж/моль, а *транс*-изомер устойчивее примерно на 4 кДж/моль. Более удобным способом определения устойчивости алкенов является измерение теплоты гидрирования, т.е. количества теплоты, выделяющейся при гидрировании 1 моль алкена до соответствующего алкана. В целом *транс*-алкены более устойчивы, чем *цис*-алкены, в последних энергия не затрачена на »закручивание» π-связи.

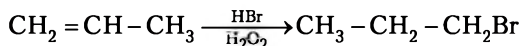
Для соединения с двойными связями характерны реакции A_E , т.е. реакции присоединения, каталитически ускоряемые и протекающие через образование π-комплекса, ониевого иона и карбкатиона. По A_E -механизму протекает гидратация алкенов (реакция обратима) до спиртов. Этот процесс проводят в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4 , H_3PO_4 /кизельгур), поляризующих молекулы субстрата и обычно генерирующих электрофил E^+ . Первичный спирт получают только при гидратации этилена. Гидратация его гомологов протекает по **правилу В. В. Марковникова**:



Атакующий протон присоединяется к атому углерода, несущему частичный отрицательный заряд в поляризованной молекуле несимметричного алкена. Взаимодействие галогеноводородов с несимметрично построенными алкенами подчиняется правилу Марковникова:



Исключением из этого правила являются реакции алкенов с галогеноводородами в присутствии пероксидов или кислорода (радикальный механизм присоединения A_R). Как показал М. Караш, присоединение бромоводорода протекает в этом случае вопреки правилу Марковникова (ранее называлось перекисным эффектом М. Караша):



Обрыв цепи сопровождается образованием побочных продуктов реакции: 1,2-дибром-пропана и пропиленбром-гидрина, если участвует водный раствор HBr.

Для гетерогенного каталитического гидрирования π-связи применяют в качестве катализаторов тонкоиз-

мельченные металлы: платину, палладий, рутений, родий, никель. Эти металлы не растворимы в органических растворителях и катализ ими осуществляется гетерогенно. Среди этих катализаторов наиболее известны тонкоизмельченная платина (платиновая чернь), получаемая восстановлением оксида платины водородом, и никель Ренея после обработки никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия, который взаимодействует с амфотерным алюминием, выделяя водород. Катализатор представляет собой тонкоизмельченный никель, насыщенный водородом («скелетный» катализатор). При гетерогенном катализе водород адсорбируется поверхностью катализатора и далее присоединяется по π -связи. Оба атома водорода присоединяются с одной стороны алкена, т.е. происходит *цис*-присоединение. Схема гетерогенной каталитической реакции гидрирования алкена (катализатор — никель Ренея) представлена на рис. 24.2 (где $ПС_1$ — переходное состояние без катализатора и $ПС_2$ — с катализатором, где энергия активации E_a2 значительно меньше).

При гомогенном каталитическом гидрировании применяют катализаторы: трифенилфосфин $P(C_6H_5)_3$ и его производные с родием или рутением, а гидрирование протекает при обычных давлениях и температуре. Последнее стало

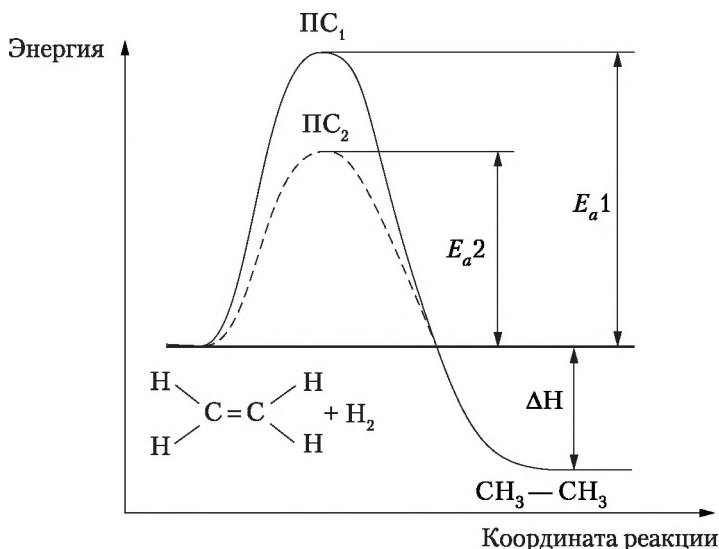


Рис. 24.2. Энергетическая схема гидрирования этилена

известным благодаря работам Д. Уилкинсона, получившего в 1973 г. Нобелевскую премию. Кроме того, для восстановления используют алюмогидрид лития LiAlH_4 или борогидрид натрия NaBH_4 .

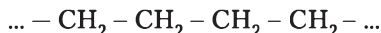
Реакции обесцвечивания бромной воды и окисления π -связи разбавленным водным раствором перманганата калия (по Е. Е. Вагнеру) с образованием двухатомных спиртов являются качественными реакциями на алкены.

Большой практический интерес представляют реакции полимеризации алкенов и алкадиенов (синтетический каучук, полимеры, волокна). Химия высокомолекулярных соединений (ВМС) основывается на трудах Г. Штаудингера, П. П. Кобеко, П. Флори, В. А. Каргина, П. П. Шорыгина, В. В. Коршака, С. С. Медведева и др. Важнейшими полимерными продуктами являются: поливинилхлорид, поливинилацетат, полиэтилен, полипропилен, полибутадиен, полиакрилонитрил и др. Реакционная способность взаимодействующих функциональных групп в реакции полимеризации не зависит от длины цепи, с которой эти группы связаны (принцип П. Флори). В процессе полимеризации молекулы мономера (M) последовательно присоединяются друг к другу с образованием длинной цепочки:



где n — степень полимеризации (до 10^6).

Например, молекулы полиэтилена состоят из повторяющихся метиленовых групп:



Полимеризация является частным случаем реакции присоединения (A_R, A_E, A_N) и заключается в соединении между собой большого числа мономерных звеньев, содержащих кратные связи или циклы. Полимеризация протекает без выделения побочных продуктов, вследствие чего мономеры и элементарное звено в полимере имеют одинаковый состав. Полимеризация может происходить радикально или под действием катализаторов (Kat), которые являются инициаторами реакции полимеризации.

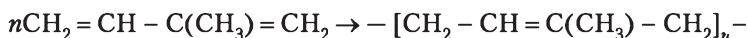
Радикальная полимеризация протекает в три стадии (иницирование, рост цепи, обрыв цепи). Методом радикальной полимеризации получают поливинилхлорид, применяющийся в производстве водопроводных труб, грампластинок, линолеума, синтетической замши,

Если сополимер состоит из звеньев одного мономера A , чередующихся со звеньями другого мономера B , то такой

сополимер называют блоксополимером — $A - A - B - B -$. Сополимеры, в которых к линейной молекуле присоединены боковые цепи другого состава, называют привитыми сополимерами.

По форме макромолекул ВМС делятся на линейные, разветвленные, сетчатые, лестничные и паркетные. Линейную структуру имеют полиэтилен, поливинилхлорид, капрон, натуральный каучук, целлюлоза. Разветвленные структуры имеются в полиэтилене, некоторых других синтетических полимерах и привитых сополимерах. Сетчатые структуры характеризуют фенолформальдегидные смолы, резины, эпоксидные смолы; лестничные — некоторые полисилоксаны (кремнийорганические полимеры).

В зависимости от расположения элементарных звеньев в макромолекулярной цепи различают регулярные и нерегулярные полимеры. Если размещение элементарных звеньев в макромолекуле носит беспорядочный характер («голова к хвосту» и «голова к голове»), то такой полимер — нерегулярный. Примером регулярной полимеризации может служить получение натурального каучука, в молекуле которого все изопреновые структуры (C_5H_8) соединены между собой в положении 1—4:



Регулярность отражается на физических, механических и других свойствах полимеров.

Алкины

Алкины имеют общую формулу C_nH_{2n-2} . Все соединения, относящиеся к классу алкинов, можно рассматривать как производные от ацетилена. Алкины имеют структурную изомерию и изомерию положения функциональной группы тройной углерод-углеродной связи. По номенклатуре ИЮПАК их называют в соответствии с названием алкана, но с заменой суффикса *-ан* на *-ин*. Например:



Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации, одна из ковалентных связей σ - и две π -связи, находящиеся во взаимно перпендикулярных плоскостях. Молекула этина (ацетилена) $HC \equiv CH$ линейна (дигональна), валентные углы составляют 180° . Алкины обладают свойством $C-H$ кислотности, если тройная

связь концевая. При этом образуются ацетилениды, например ацетиленид натрия $\text{HC} \equiv \text{CNa}$, которые взрывоопасны (взрываются).

Подвижный атом водорода замещается на атомы Na, Mg, Cu с образованием ацетиленидов.

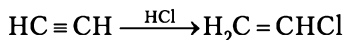
Ацетилен наиболее промышленно важный алкин. В каталитических условиях в присутствии Hg^{2+} к нему присоединяется вода с образованием нестабильного винилового спирта, который превращается в уксусный альдегид $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ (*реакция Кучерова М. Т.*):



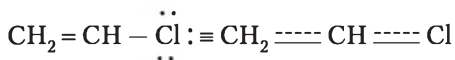
Окислением уксусного альдегида можно получить уксусную кислоту $\text{CH}_3 - \text{COOH}$:



Из ацетилена получают мономеры: винилхлорид, винилацетат, винилацетилен, изопрен, дивинил и полимеры поливинилхлорид (ПВХ), поливинилацетат, поливиниловый спирт и др., например винилхлорид:



В винилхлориде и в других винилгалогенидах атомы галогенов практически нереакционноспособны, устойчивы к нуклеофилам, так как неподеленные электронные пары атома галогена вступают в сопряжение с атомами углерода, имеющими π -орбиталь:

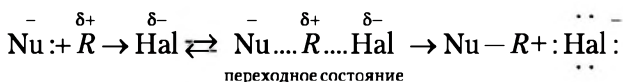


Атом хлора оказывается частично положительно заряженным и не вступает в реакции замещения. Таким образом π -орбиталь может препятствовать протеканию реакций замещения у галогенопроизводных.

Галогенопроизводные

Изомерия галогенопроизводных углеводородов зависит от положения галогена (F, Cl, Br, I), от изомерии цепи атомов углерода и положения двойной или тройной связи. Получают галогенопроизводные из алканов, алкенов, алкинов и из спиртов. Поляризация (индуктивный эффект)

связи $C \rightarrow Hal$ определяет их реакционную способность, склонность к реакциям нуклеофильного замещения (S_N). Замещение в первичных функциональных производных протекает по бимолекулярному механизму S_N2 , во вторичных — по бимолекулярному и мономолекулярному S_N1 механизмам, в третичных — по мономолекулярному механизму с образованием **карбокатиона**. Схема нуклеофильного замещения S_N2 включает образование **переходного состояния**:



Эти реакции имеют исключительно важное значение в органическом синтезе. Скорость замещения различных галогенов определяется энергией связи $C - Hal$ (чем больше поляризуемость, тем легче разрыв связи) и устойчивостью уходящего иона (чем более устойчив анион, тем легче протекает реакция). Следовательно, связь $C - I$ разрывается легче, чем $C - Br$, а $C - Br$ быстрее, чем $C - Cl$.

Частица, являющаяся нуклеофилом, имеет пару электронов, взаимодействующих с электрофильным центром другой молекулы. Чем сильнее атом удерживает пару электронов, тем меньше вероятность того, что он будет действовать как нуклеофил. Чем больше размер аниона, тем больше его нуклеофильность в протонном растворителе (вода, спирт и др.). Этому соответствует нуклеофильность галогенов: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ (ряд нуклеофильности галогенов). Поляризуемость, т.е. способность к деформации внешнего электронного облака атома, определяет нуклеофильность. Чем более поляризован атом, тем более деформировано его внешнее электронное облако и тем быстрее он реагирует с электроположительным центром. Легче поляризуются те атомы, размеры которых больше, поскольку внешние электроны расположены дальше от ядра атома. Поэтому в протонных растворителях анион йода является более сильным нуклеофилом, чем Br^- , так как его размеры больше. Если протонный растворитель заменить апротонным, то порядок нуклеофильности изменится, поскольку будет отсутствовать явление сольватации. Вследствии этого небольшой анион станет «богаче» энергией, чем большой, и поэтому станет более сильным нуклеофилом; Cl^- , например, более сильный нуклеофил, чем Br^- или I^- в апротонном растворителе. Нуклеофильное замещение в общем

случае протекает через переходные состояния (рис. 24.3), число которых может быть более одного (ПС I и ПС II).

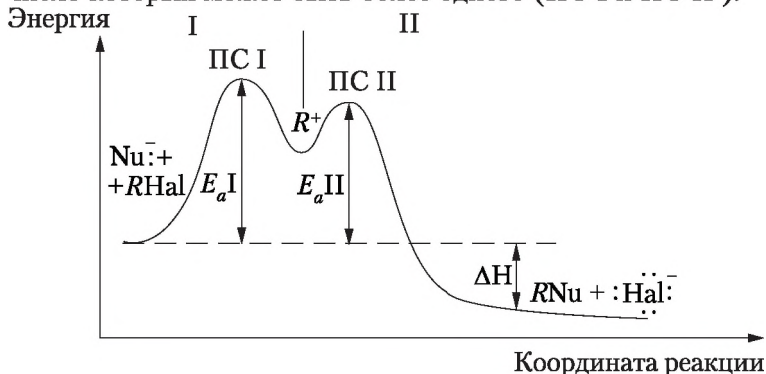


Рис. 24.3. Общая возможная схема нуклеофильного замещения

Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2 чаще всего происходит в одну стадию (рис. 24.4) с образованием переходного состояния, в котором одновременно участвуют молекулы исходного соединения и нуклеофила.

Электроноакцепторные заместители способствуют расщеплению частичного отрицательного заряда на атоме углерода в переходном состоянии, уменьшают энергию активированного комплекса и ускоряют течение реакции. Нали-

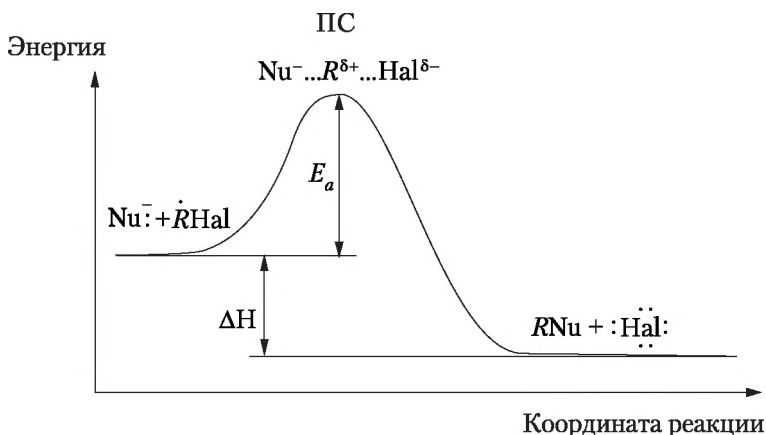


Рис. 24.4. Энергетическая схема бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2

чие объемных заместителей в исходной молекуле затрудняет подход нуклеофила и замедляет скорость реакции.

Нуклеофильность частицы является мерой того, насколько быстро она может вступить в реакцию замещения. Нуклеофильность относится к «кинетическим» свойствам. Все основания являются нуклеофилами, хотя сила их в реакциях S_N различна. Нуклеофильность, в отличие от основности, повышается в Периодической системе элементов сверху вниз по группе, что соответствует ряду нуклеофильности, например, галогенов.

Так называемые хорошие уходящие группы, покидая молекулу, образуют устойчивые ионы или молекулы. Сильные основания являются обычно «плохими» уходящими группами. Гидроксид-ион является более сильным основанием, чем вода. Поэтому вода является «лучшей» уходящей группой.

Уходящие группы по реакционной способности можно расположить в ряд:



Почти любая функциональная группа, обладающая неподеленной парой электронов, может выполнять роль нуклеофила. Скорость замещения галогенов в алкилгалогенидах весьма различна и зависит от строения радикала, который определяет путь (механизм) реакции. Замещение может протекать не только мономолекулярно (S_N1), либо бимолекулярно (S_N2). Реакции S_N1 характерны для третичных производных (двухстадийный асинхронный процесс), реакции S_N2 свойственны первичным алкилгалогенидам (одностадийный синхронный процесс). Вторичные алкилгалогениды часто реагируют по смешанному типу ($S_N1 + S_N2$). Замещение по S_N1 -механизму часто сопровождается мономолекулярным отщеплением $E1$. Поэтому при нуклеофильном замещении никогда не осуществляется 100%-ный выход (от теоретического), так как замещение сопровождается реакцией отщепления ($E1$ и $E2$) с образованием олефина. В реакциях S_N1 скорость процесса зависит исключительно от концентрации исходного алкилгалогенида; в реакциях S_N2 скорость превращения зависит от концентрации субстрата и реагента (алкилгалогенида и нуклеофила).

Нуклеофильное замещение галогена позволяет получать спирты, нитросоединения, амины, простые и сложные

эфиры, вводить группу – $C \equiv N$ и т.д. Нуклеофильное замещение является характерной реакцией для спиртов и аминов.

Если субстрат оптически активен (имеет асимметрический, или хиральный, атом углерода) и промежуточно образует карбкатион, легко атакуемый с двух сторон нуклеофилом, то происходит рацемизация (реакция S_N1). Образуется смесь оптических изомеров в соотношении 1 : 1. При бимолекулярном механизме (реакция S_N2) оптически активный субстрат претерпевает обращение конфигурации, поскольку нуклеофил атакует со стороны, противоположной уходящей группе.

Галогенопроизводные находят применение в различных областях органического синтеза (растворители, ядохимикаты, алкилирующие вещества, медикаменты и т.д.).

Металл- и элементоорганические соединения

Специфические реакции **кремнийорганических соединений** позволяют широко использовать их в технике (К. А. Андрианов). Силандиолы легко дегидратируются, образуя силиконы линейного строения $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$, которые после обработки триметилхлорсиланом дают термостабильные масла (высокотемпературные смазки). Из силандиолов получают силиконовый каучук — силастик (эластомер), обладающий особыми прочностными и электроизоляционными свойствами. Гидролиз алкилтрихлорсиланов приводит к полисилоксанам, используемым электротехнической промышленностью. Кремнийорганические вещества придают материалам гидрофобность.

Соединения фосфора применяют для производства ядохимикатов (хлорофос) и сильно токсичных веществ типа зарина.

Магнийорганические соединения являются исходными веществами в синтезах и в анализах соединений, имеющих подвижные атомы водорода: спиртов, кислот, аминов. Среди реакций магнийорганических соединений наиболее важны A_N -реакции, используемые в органическом синтезе:

- с формальдегидом (синтез первичных спиртов с удлинением цепи на один атом углерода);
- с альдегидами и кетонами, приводящие к вторичным и третичным спиртам;
- с оксидом углерода(IV) CO_2 (гидролизом продукта взаимодействия получают карбоновые кислоты, при этом удлиняется цепь на один атом углерода).

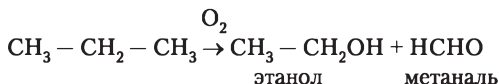
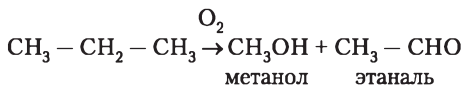
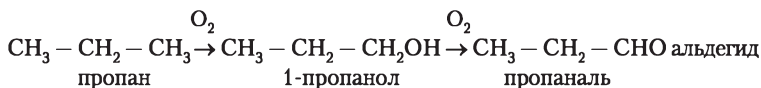
Одно- и многоатомные спирты

Гидроксидсодержащие соединения с одной или несколькими OH-группами называют спиртами. Число гидроксидных групп определяет атомность спирта. Характер радикала (первичного, вторичного или третичного), по А. М. Бутлерову, определяет свойства спиртов. Образование из спирта алкоголята в реакции со щелочным металлом с выделением водорода доказывает качественно наличие в соединении связи C — OH. Реакция получения алкоголятов ROMe в реакции со щелочами обратима:

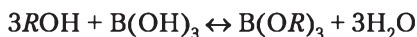


Спирты имеют более высокие температуры кипения в сравнении с алканами, алкенами, алкинами, алкилгалогенидами и простыми эфирами ($R_1 - \text{O} - R_2$) вследствие образования межмолекулярных водородных связей (≈ 20 кДж/моль). Поэтому низшие спирты хорошо смешиваются с водой. Согласно систематической номенклатуре спирты (алканолы) называют, прибавляя окончание **-ол** к названию соответствующего алкана.

В технике спирты получают окислением алканов в газовой фазе, что приводит к смеси спиртов и карбонильных соединений с сохранением или деструкцией цепей:

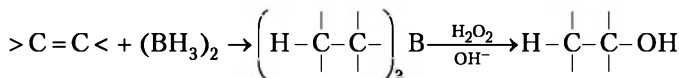


При мягком окислении алканов (по методу А. Н. Башкирова) продукты окисления связывают борной кислотой в эфиры, поэтому они не претерпевают дальнейшего окисления:



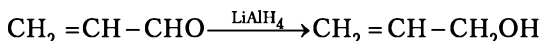
Известны кислотные механизмы гидратации алкенов и окисление по Вагнеру пероксидом водорода. Это методы получения одно- и двухатомных спиртов.

Димерный гидрид бора $(\text{BH}_3)_2$ присоединяется к алкенам, образуя триалкилбораны, а при окислении алкилборанов щелочным раствором пероксида водорода связь $\text{C} - \text{B}$ превращается в $\text{C} - \text{OH}$, как показано ниже на схеме:

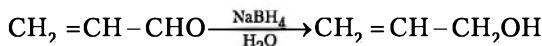


Реакция гидролиза алкилгалогенидов водой до спиртов обратима. Необратимо протекает процесс гидролиза в щелочной среде. Однако эта реакция имеет ограниченное применение в связи с высокой стоимостью исходного сырья.

Восстановление альдегидов (RCHO) и кетонов (R_1COR_2) действием алюмогидрида лития LiAlH_4 сопровождается высоким выходом спирта и происходит селективно, если имеется несопряженная двойная связь (не затрагивая ее):



Применяя борогидрид натрия NaBH_4 , проводят селективное восстановление карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ до спиртовой:



Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются водородом в присутствии катализатора (Pt). По реакции В. Гриньяра из альдегидов получают первичные спирты, а из кетонов — вторичные, в реакции участвуют π -связи карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$.

Спирты несколько более слабые кислоты, чем вода, но в 10^{10} более сильные кислоты, чем ацетилен. Реакционная способность первичных, вторичных и третичных спиртов изменяется закономерно с ростом пространственных препятствий (уменьшается кислотность, затрудняется окисление и т.д.).

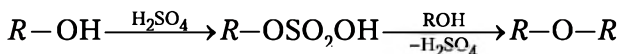
Химические превращения спиртов связаны с замещением водорода в OH -группе, с преобразованием гидроксидной группы в «хорошую» уходящую группу (реакция S_{N}), с дегидратацией до алкенов (обратимая реакция). При этом протонирование гидроксидной группы усиливает способность к отрыву молекулы воды с образованием простых и сложных эфиров.

Простые эфиры (оксиды алкилов), тиоспирты, тиоэфиры

Простые эфиры (оксиды алкилов), имеющие общую формулу $R_1 - O - R_2$, получают из алкоголятов и алкилгалогенидов:



Симметричные эфиры $R - O - R$ образуются побочно при гидратации алкенов либо при взаимодействии спиртов с минеральными кислотами:



Простые эфиры не гидролизуются, но расщепляются действием концентрированных кислот (H_2SO_4 , $HHal$) и щелочных металлов при нагревании.

Тиоспирты $R - SH$ и тиоэфиры $R_1 - S - R_2$ рассматривают как производные сероводорода H_2S . По структуре они аналогичны спиртам и простым эфирам, но менее реакционноспособны, чем спирты.

Нитросоединения

Нитросоединения имеют общую формулу $R - NO_2$ и отличаются структурой радикала и положением нитрогруппы. Они изомерны алкилнитритам $R - ONO$. Нитрогруппа полярна, поэтому нитросоединения кипят при более высоких температурах, чем спирты. При назывании соединений частица нитро- дается в префиксе (например, 1-нитропропан).

Нитрование алканов и S_N -замещение алкилгалогенидов действием $NaNO_2$ и $AgNO_2$ — это способы получения нитросоединений. Нитрогруппа делает полярной молекулу углеводорода; α -СН атом водорода мигрирует к одному из атомов кислорода нитрогруппы и потому нитросоединения существуют в виде **ацинитроформы (таутомерия)**, это проявляется в реакциях со щелочами и азотистой кислотой (рис. 24.5), что представлено ниже схематично:



Ацинитроформа проявляет О—Н-кислотность и в щелочной среде образует соли, которые легко расщепляются на холоде минеральными кислотами до альдегидов и кетон. Практически важна реакция восстановления группы

NO_2 , так как она позволяет получать первичные амины $R-\text{NH}_2$.

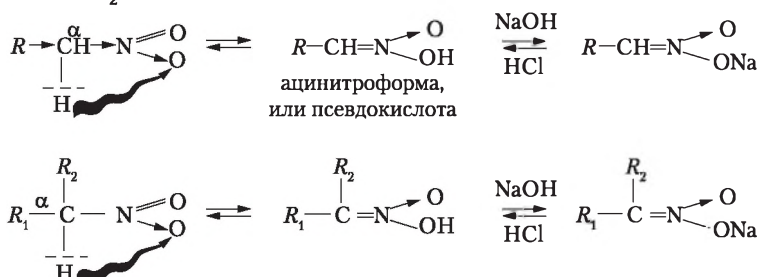
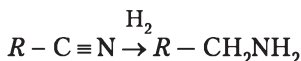


Рис. 24.5. Образование ацинитроформы нитросоединений

Амины

Амины рассматривают как соединения, получаемые замещением атомов водорода аммиака NH_3 алкилами: $R-\text{NH}_2$ (первичный амин), $(R)_2\text{NH}$ (вторичный амин), $(R)_3\text{N}$ (третичный амин). При назывании их по систематической номенклатуре частица амин- попадает в префикс (1-аминобутан; 2-амино-, 2-метилпентан). Методы получения аминов: восстановление нитросоединений, реакция А. Гофмана — взаимодействие $R-\text{Hal}$ с аммиаком и аминами (S_N), а также аммонолиз спиртов ($R-\text{OH} + \text{NH}_3$) (S_N). Метод получения первичных аминов — это восстановление нитрилов водородом:



Смесь аминов разделяют действием арилсульфохлоридов $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$.

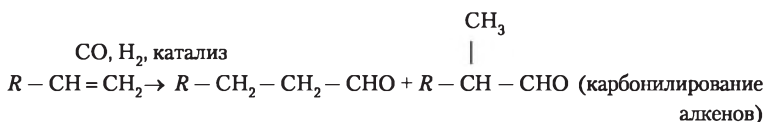
Ацилированный амин (при наличии подвижного атома водорода в $-\text{NH}_2$ или $\text{N}-\text{H}$ группах) может алкилироваться, а ацильная «защита» снимается при кипячении в содовых или слабокислых растворах. С помощью ацилирования удастся получать чистые вторичные амины, поскольку иные пути (алкилирование по А. Гофману и др.) приводят не к чистым продуктам, а к смеси первичных, вторичных и третичных аминов. Процесс может протекать далее до четвертичных аминов $(R)_4\text{N Hal}$.



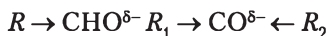
Амины используют в производстве синтетических волокон, поверхностно-активных веществ (ПАВ), медикаментов и красителей. При поликонденсации диамина (гексаметилендиамина) с двухосновной адипиновой кислотой получают волокно нейлон.

Альдегиды и кетоны

Альдегиды имеют общую формулу $RCHO$; кетоны — R_1COR_2 . Их называют **оксосоединениями**; к названию углеводорода у альдегидов добавляют окончание **-аль**, а у кетонов — окончание **-он**. Методы получения альдегидов приведены на схемах:



Отличие реакций углерод-кислородной двойной связи от реакций углерод-углеродной двойной связи состоит в том, что реакции присоединения к алкенам протекают в атаке π -системы электрофилами, а присоединение к карбонильной группе основано на атаке электрофильного атома углерода карбонила нуклеофилами (A_N — нуклеофильное присоединение). Алкильные группы стабилизируют положительно заряженные центры, с которыми они соединены, причем в кетонах заряд этого центра меньше, чем в альдегидах:



так как он «гасится» индуктивными эффектами двух алкильных групп в большей степени. В формальдегиде CH_2O таких групп R нет, поэтому он наиболее реакционноспособен.

Атака по карбонильной связи ведется нуклеофилами по атому углерода ($:Nu^-$ или $:Nu$). Схема присоединения

нуклеофила к альдегидной карбонильной группе следующая (рис. 24.6).

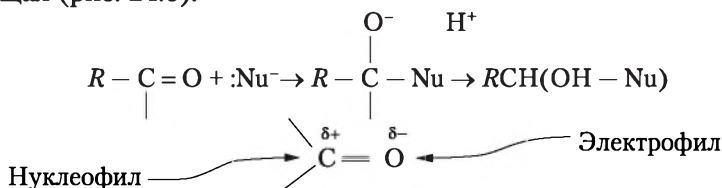


Рис. 24.6. Схема атаки карбонила нуклеофилом и электрофилом

Второй путь (рис. 24.6) состоит в атаке электрофилом по атому кислорода и характерен для нуклеофильного присоединения к атому углерода карбонильной группы, катализируемого кислотами. Сильные азотистые основания (NH_3 , RNH_2 , NH_2OH , NH_2-NH_2 и др.) легко реагируют с карбонильной группой в нейтральной или слабощелочной средах. К A_{AC} -реакциям относят реакции оксосоединений с HCN , $NaHSO_3$, альдольное уплотнение (альдольная конденсация), образование ацеталей (неполных и полных) при взаимодействии со спиртами.

Выделение альдегидов и кетонов из смесей с другими веществами основано на обратимости их реакций с NH_2OH и $NaHSO_3$. С гидросульфитом натрия $NaHSO_3$ реагируют все альдегиды и исключительно метилкетоны. Кристаллический аддукт выделяют из смеси и разлагают при кипячении в содовом либо в слабокислом растворе до исходного альдегида или кетона.

Простые (метаналь, этаналь) альдегиды (но не кетоны) полимеризуются по принципу «голова к хвосту», образуя как циклические, так и линейные тримеры. Полимеризация осуществляется настолько легко, что чистый формальдегид вообще не выпускается промышленностью (параформальдегид $H(OCH_2)_nOH$ и 1,3,5-триоксан — циклический тример). Ацетальдегид или этаналь (мономер) CH_3CHO образует циклический тример — паральдегид.

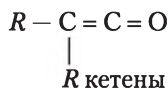
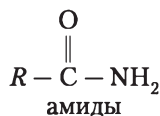
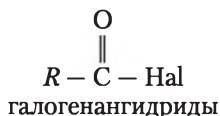
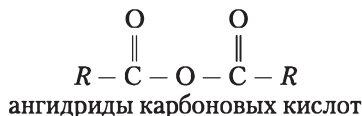
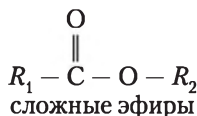
Ненасыщенные альдегиды реагируют в реакциях электрофильного присоединения против правила В. В. Марковникова. Путь реакции напоминает 1,2 — 1,4 присоединение у диенов.

Одно- и многоосновные карбоновые кислоты и их производные

Карбоновым кислотам присуща функциональная полярная группа **COOH**. К названию углеводорода добавляется

окончание **-овая кислота** (HCOOH — метановая). π -Связь карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ сопряжена со свободной парой электронов гидроксида. Способность служить донором протонов проявляется кислотами в образовании солей (качественные реакции с Na_2CO_3 , NaHCO_3 , образование солей свинца). Натриевые и калиевые соли карбоновых кислот RCOOMe^1 являются мылами. Наличие водородных связей оказывает сильное влияние на температуру кипения, растворимость карбоновых кислот; даже в газообразном состоянии они в значительной мере существуют в качестве димеров за счет образования водородных связей.

Карбоновые кислоты образуют, в основном, производные: соли, сложные эфиры, галогенангидриды, амиды, нитрилы, кетены, что представлено ниже:

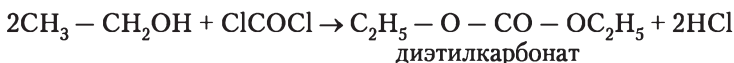


Фрагменты карбоксильной группы имеют специальные названия, например **ацил-**, **ацетил-**. Реакцию введения в структуру соединений группы $\text{R} - \text{C} = \text{O}$ называют **ацилированием**, что выполняется действием кислот, ангидридов кислот, галогенангидридов либо кетенов (перечислены в порядке увеличения реакционной способности). Введение группы $\text{CH}_3 - \text{CO}$ называют ацетилизацией.

Методы синтеза карбоновых кислот: окисление алканов, синтез Гриньяра (действие CO_2 на RMgHal), гидролиз нитрилов $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$ (в кислой и нейтральных средах), гидролиз тригалогенопроизводных $\text{R} - \text{CHal}_3$.

Гидролиз сложных эфиров R_1COOR_2 , катализируют и кислоты, и основания. Основания способны катализировать только гидролиз, но не образование сложных эфиров, потому что кислота быстрее реагирует с основанием (катализатором), превращаясь в анион, который не может далее

атаковать нуклеофил (спирт или алкоголят-ион). По исследованиям Н. А. и Б. Н. Меншуткиных, скорость реакции этерификации зависит от строения радикала спирта и кислоты. Кислоты строения $R - CH_2COOH$ быстрее реагируют, чем кислоты $(R)_2CHCOOH$ и $(R)_3CCOOH$. Процесс замены спиртового радикала в сложном эфире называют переэтерификацией. Смертельно ядовитый газ фосген $COCl_2$ реагирует со спиртами, давая органические карбонаты — диэфиры угольной кислоты:



Поликарбонаты, получаемые из фосгена и двухатомных спиртов, прозрачные, как стекла, по прочности некоторые из них не уступают стали. Поли-2,2-бис-(4-фенилен)-пропанкарбонат, известный под названием лексан или мерлон, служит для изготовления небьющихся стекол. Из него изготавливают иллюминаторы и шлемы космонавтов.

Полиамиды также играют важную практическую роль. Прежде всего это относится к нейлону-6,6, образующемуся при поликонденсации двухосновной адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (рис. 24.7, а), и к капрону (рис. 24.7, б), получаемому полимеризацией из мономера капролактама.

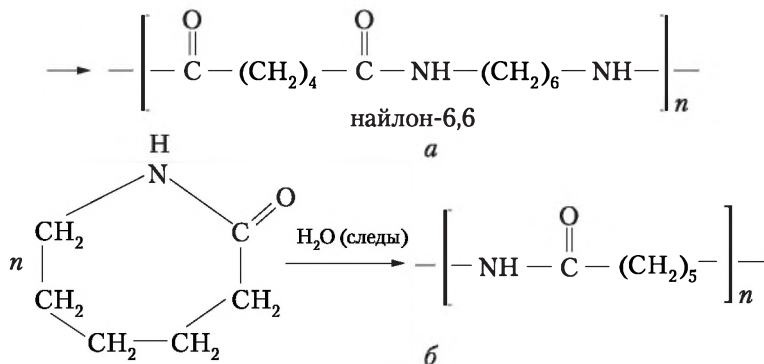


Рис. 24.7. Структура полиамидов: нейлона-6,6 (а) и капрона (б)

Соединения со смешанными функциями

Соединения со смешанными функциями содержат более одной функциональной группы. Это галогенозамещенные кислоты, оксикислоты, аминокислоты, белки, альдегидо- и кетоникислоты, углеводы.

Оксикислоты и аминокислоты получают из соответствующих галогенозамещенных кислот (действием влажного оксида серебра Ag_2O либо аммиака). Аминокислоты синтезируют по фталимидному методу Габриэля. β -Окси- и β -аминокислоты получают действием воды или аммиака на β -непредельные кислоты. Однако существуют для каждого конкретного соединения препаративно более рациональные пути получения. Влияние групп OH и NH_2 проявляется в индуктивном взаимодействии. Индукционные эффекты групп OH и NH_2 передаются по цепи атомов углерода и наиболее сильно проявляются, если эти функции находятся у α -атома углерода карбоксильной группы.

Двадцать α -аминокислот играют важную жизненную роль. Различия в аминокислотах определяются структурой радикала, положением и числом групп NH_2 и COOH . Все α -аминокислоты (незаменимые), за исключением глицина ($\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{COOH}$), содержат хиральные (асимметрические) атомы углерода и встречаются в виде оптических изомеров — энантиомеров. В зависимости от хирального окружения аминокислота может быть право- или левовращающей плоскость поляризованного луча света. Смесь (+)- или (–)-энантиомеров в равном соотношении оптической активности не проявляет (рацемат). Не следует путать *D* и *L* обозначения с символами *d* (от лат. *dexter* — правый) и *l* (от лат. *laevus* — левый). Символы *D* и *L* обозначают конфигурацию, но не знак вращения плоскополяризованного луча света, *d* и *l* обозначают положительный или отрицательный (условно принято) знак угла оптического вращения плоскополяризованного луча света, проходящего через кювету с образцом вещества. В оксикислотах отнесение к *D*- или *L*-рядам проводится путем сравнения структуры с конфигурацией *D*- или *L*-глицеринового альдегида (ключ Розанова) по нижнему тетраэдру (рис. 24.8).

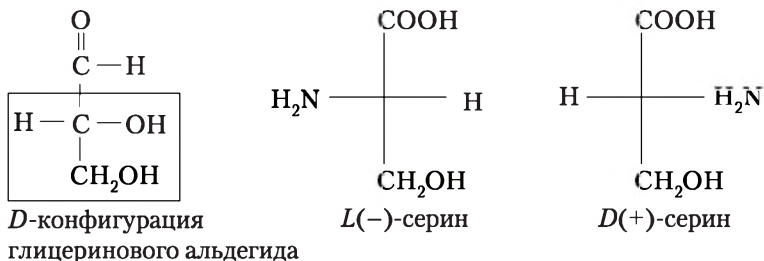


Рис. 24.8. Определение конфигурации по глицериновому альдегиду

В последние годы широкое распространение получила номенклатура, предложенная Канном, Ингольдом и Прелогом, в которой учитываются старшинство групп и их вклад в хиральность атома углерода. По А. Брустеру, символы *R* (от лат. *rectus* — правый) и *S* (от лат. *sinister* — левый) приняты для обозначения абсолютной конфигурации хирального атома углерода с учетом старшинства заместителей. Старшинство определяют по величине половины от атомной массы (а.е.м.) заместителей, окружающих хиральный атом.

Абсолютный асимметрический синтез происходит на оптически активном кварце либо фотохимически, так как в солнечном (и лунном) свете преобладает правая компонента циркулярно поляризованного света.

Между числом хиральных атомов углерода (n) в молекуле и числом оптических энантиомеров (N), согласно Я. Г. Вант-Гоффу, существует зависимость: $N = 2^n$. При наличии двух хиральных центров возможна частично одинаковая конфигурация у пары оптических изомеров, такие соединения называют диастереомерными. Например, диастереомерны соединения, у которых попарно тождественны конфигурации нижних тетраэдров. Условно пара одинаковых заместителей может быть расположена по одну сторону, тогда соединения относят к *эритро*-изомерам (их два), либо одинаковые заместители располагаются по разным направлениям от оси симметрии, тогда соединениям приписана *трео*-конфигурация (их тоже два). Число рацематов в этом случае 2. Винная кислота имеет два хиральных атома углерода (отмечены звездочками) $\text{HOOC} - \text{C}^*\text{H}(\text{OH}) - \text{C}^*\text{H}(\text{OH}) - \text{COOH}$ и рацемат — оптически неактивную смесь двух изомеров. Число оптических изомеров и рацематов при наличии в соединении двух хиральных центров может уменьшаться, если в молекуле имеется элемент симметрии, как, например, в винных кислотах, для которых известны два оптически активных изомера *2R*-, *3R*-конфигурации и *2S*-, *2S*-конфигурации, один оптически недеятельный изомер (виноградная кислота) и один рацемат. По *R*- и *S*-номенклатуре удастся обозначить конфигурацию каждого хирального центра молекулы.

Согласно *R*-, *S*-номенклатуре большинство природных *L*-аминокислот имеет *S*-конфигурацию. Аминокислоты — *амфотерные* вещества, существующие в виде катионов и анионов (см. рис. 24.9), что объясняется наличием кислотной ($-\text{COOH}$) и основной ($-\text{NH}_2$) групп в одной и той же

структуре молекулы. В кислых растворах NH_2 -группа протонируется и молекула становится катионом; в щелочных растворах карбоксильная группа депротонируется и молекула превращается в анион.

Например, в структуре α -аминокислоты (рис. 24.9).

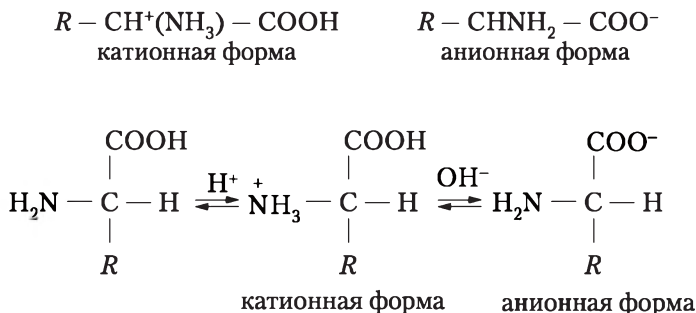


Рис. 24.9. α -Аминокислота в кислой и щелочной средах

В твердом состоянии аминокислоты существуют в виде внутренних солей (цвиттер-ионов), в которых протон от карбоксильной группы переносится к аминогруппе. В электропроводных средах в кислых растворах аминокислота мигрирует к катоду, в щелочных — к аноду (электрофорез). При некотором значении pH, определенном для данной конкретной аминокислоты, молекула не может передвигаться ни к катоду, ни к аноду, так как она в этот момент находится в состоянии цвиттер-иона (молекула «зависает»). Это положение называют *изоэлектрической точкой* (*pI*), при этом pH редко равно 7, так как кислотность иона алкиламмония и основность карбоксилат-иона зависят от структуры цепи молекулы.

Окси-, аминокислоты и другие соединения со смешанными функциями проявляют характерные реакции функциональных групп, составляющих их структуру, и некоторые специфические реакции. Карбоксильная группа аминокислот легко образует соли; по кислотной группе образуются сложные эфиры; осуществляется декарбоксилирование; по группе NH_2 — алкилирование, ацилирование, дезаминирование. Аминокислоты в зависимости от строения по-разному относятся к нагреванию, как и оксикислоты.

Аминокислоты способны к поликонденсации, в результате которой получают полиамиды. Полиамиды, полу-

ченные из α -аминокислот, называют **пептидами (полипептидами)**. Амидная связь $O = C - NH -$ в таких полимерах называется пептидной. В поликонденсацию вступают разные аминокислоты. Полипептиды, имеющие определенную биологическую активность, — это природные полимеры с четкой последовательностью аминокислотных фрагментов в цепи, для чего введена специальная номенклатура: пептид со свободной аминогруппой на конце именуют «*N*-концевой аминокислотой», а пептид со свободной карбоксильной группой на другом его конце называют «*C*-концевой аминокислотой». В качестве примера ниже приведена структура аланилглицина (*ala — gly*):



Четкую границу между белком и полипептидом провести трудно. Белки имеют молярную массу не ниже 5000 а.е.м.; их длинные цепи свернуты, и в этой структуре, нередко обозначены «углубления» (внутри или на поверхности). Пептиды гидролизуются, как и все амиды, водными растворами кислот и щелочей, после чего устанавливается их качественный и количественный составы (идентификация аминокислот), либо последовательно удаляется *N*-концевая аминокислота при помощи фенилизотиоцианата (деградация по П. Эдману). А. Сэнгер (1958 г.) был удостоен Нобелевской премии по химии за расшифровку первичной структуры инсулина — полипептида, состоящего всего лишь из 51 аминокислоты.

Путем проведения реакций без затрагивания хирального центра установлена генетическая связь углеводов и сахаров с глицериновым альдегидом.

Углеводы содержат одновременно в молекулах альдегидную или кетонную группы и несколько спиртовых групп, т.е. они являются полиоксиальдегидами либо полиоксикетонами. Углеводы и их производные, обеспечивают человека пищей, одеждой, жилищем. Название «углеводы» (уголь и вода) и общая формула углеводов $C_n(H_2O)_n$ не отражают их химического строения.

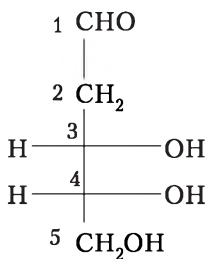
Современная химия углеводов включает вопросы выделения индивидуальных или максимально очищенных соединений; изучение их строения химическими, биохимическими, физическими и физико-химическими методами; исследование зависимости свойств углеводов от их строе-

ния, что создает основу для развития технического использования природного углеводосодержащего сырья.

Класс углеводов разделяют на три большие группы — **моносахариды**, **олигосахариды**, **полисахариды**. Моносахариды, или монозы, относят к простым углеводам, не подвергающимся гидролизу (тетрозы, пентозы, гексозы и т.д.). Олигосахариды и полисахариды (полиозы) относят к сложным углеводам, которые могут быть гидролизованы до простых углеводов. Олигосахариды представляют собой низкомолекулярные сахароподобные углеводы, сладкие на вкус. Полисахариды имеют высокомолекулярную структуру, не сладкие на вкус. Они не растворимы в воде. Олигосахариды и полисахариды могут состоять из одинаковых структурных фрагментов (гомополисахариды) или из остатков различных моноз (гетерополисахариды).

Моносахариды в основном представлены соединениями с прямой насыщенной цепью из пяти или шести атомов углерода, каждый из которых имеет гидроксидные заместители (группу OH), а один окислен до альдегидной или кетонной группы. Примером служат фишеровские проекции линейных моносахаридов. За блестящие разработки по химии углеводов Э. Фишер был удостоен в 1902 г. Нобелевской премии по химии.

Наибольшее практическое значение имеют пентозы и гексозы. Концевое звено — первичная гидроксидная группа — OH может быть окислена до карбоксильной группы; если у атома углерода отсутствует гидроксид, возникает дезокси-звено; в частности, биологически активная 2-дезоксидеокси-*D*-рибоза — пятизвенный углевод, имеющий дезоксигруппу — CH₂—. Она является компонентом ДНК, дезоксиинуклеиновой кислоты (рис. 24.10).



2-дезоксидеокси-*D*-рибоза

Рис. 24.10. Дезоксиизвено — CH₂— в 2-дезоксидеокси-*D*-рибозе

Линейная структура приобретает циклическую структуру простого эфира в нуклеиновых кислотах. В каждой из структур моносахаридов имеется по несколько асимметрических атомов углерода, и поэтому для каждой возможно существование 2^n стереоизомеров, где n — число асимметрических центров. В альдопентозах, например, их 3 и соответственно $2^3 = 8$ изомеров; в альдогексозах ($n = 4$) $2^4 = 16$ изомеров.

Согласно ИК-спектрам моносахариды не содержат значительного числа карбонильных групп. Оказалось, что глюкоза и другие углеводы существуют в виде циклических полуацеталей или полукеталей (внутримолекулярная конденсация γ - и δ -гидроксидной группы и карбонильной группы, рис. 24.11). С участием гидроксида при C-5 образуется пиранозное кольцо, поэтому глюкозу такого строения называют *D*-глюкопираноза. Дисахариды классифицируют на восстанавливающие и не восстанавливающие по отношению к аммиачному раствору Ag_2O и фелинговой жидкости. Сахароза (тростниковый или свекловичный сахар) не относится к восстанавливающим сахарам. Среди полисахаридов **крахмал** и **целлюлоза** образуются в процессе фотосинтеза. При их кислотном гидролизе получают β -*D*-глюкозу. В пиранозном кольце (рис. 24.12) различно положение H и OH при первом атоме углерода (мутаротация), что привело

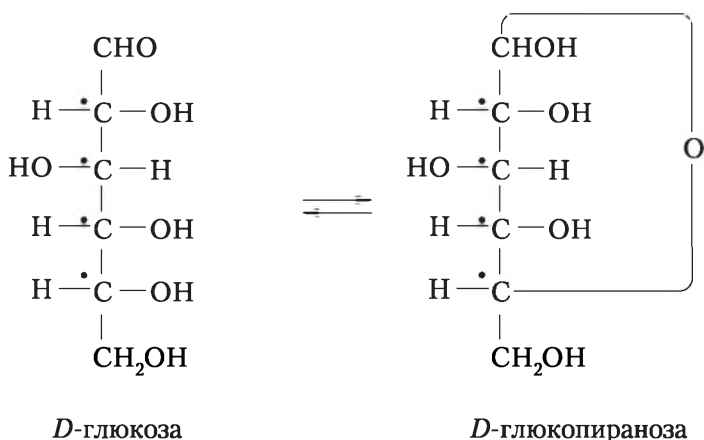
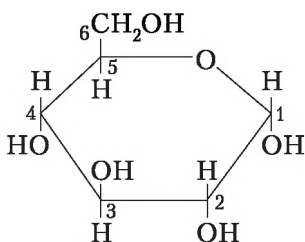
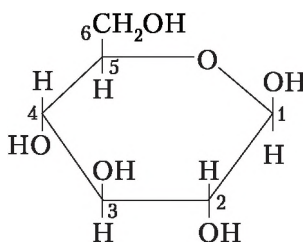


Рис. 24.11. Циклическое строение глюкозы



α -D-глюкопираноза



β -D-глюкопираноза

Рис. 24.12. Два циклических изомера глюкозы

к двум изомерам (α - и β -конфигурации). Целлюлоза — линейный полимер одного из изомеров глюкозы — β -D-глюкопиранозы. Она является наиболее распространенным органическим веществом в природе.

Среди неорганических эфиров целлюлозы нитраты имеют наиболее важное практическое значение. Нитрование целлюлозы — равновесный процесс, в результате которого образуется сложный эфир целлюлозы и выделяется вода. Последнюю необходимо удалять из сферы реакции, чтобы получить полностью замещенный продукт. Водорастворимые полимеры — сульфат целлюлозы получают действием на целлюлозу серной кислоты и с помощью алифатических спиртов. Фосфаты целлюлозы обладают стойкостью к пламени.

В настоящее время существует развитое промышленное производство **ацетатов целлюлозы** различной степени ацетилирования: от полностью замещенных эфиров — триацетатов целлюлозы — до растворимых в ацетоне так называемых вторичных ацетатов. Несмотря на то, что ацетилцеллюлозу производят уже в течение 50 лет, продолжают исследования, направленные на получение новых видов целлюлозного сырья, усовершенствование и удешевление методов ацетилирования, которое проводится гетерогенно и гомогенно. Ацетируют целлюлозу в гетерогенной среде обработкой целлюлозного волокна парами уксусного ангидрида. Иногда в качестве катализатора используют хлорид цинка, либо ведут процесс в растворе уксусной кислоты в присутствии серной кислоты. Гомогенное ацетилирова-

ние может проводиться непрерывно в трубчатом реакторе, из которого реакцию массу продавливают через ряд перфорированных перегородок с постепенно уменьшающимся диаметром отверстий, пропуская ее последовательно через ряд зон. По этой технологии вырабатывают ацетатный шелк.

Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) — весьма ценный продукт, применяемый при изготовлении бумаги, а также моющих средств в качестве стабилизатора. Метилцеллюлоза применяется как загуститель, защитный коллоид, для приготовления пищи (при наличии соответствующего разрешения). Оксипропилметилцеллюлозу целесообразно добавлять к краскам, изготовленным с применением латексов и алкидных смол. При этом краски приобретают повышенную устойчивость к мокрым обработкам, более высокую текучесть, способность сохранять цвет и стабильность при хранении. Метилцеллюлоза является загустителем для многоцветных лаков. Оксипропил- и окси-бутилцеллюлозу, а также метилцеллюлозу вводят в состав растворителей для смывания красок. Оксиэтилцеллюлоза — загуститель красок на основе латексов, она препятствует вспениванию растворов, ее используют для проклейки бумаги. Цианэтилированная целлюлоза — хорошая подложка для фосфора в электролюминесцентных устройствах. Пленки из нее являются изоляционными материалами, ее применяют как связующее в цветной фотографии. Несминаемая складка на одежде получается в результате обработки целлюлозного материала продуктом предварительной конденсации NN' -диалкилмочевины с формальдегидом.

Алициклические соединения (цикланы)

В природе встречается огромное число циклических молекул. Циклоалканы или цикланы содержат атомы углерода в sp^3 -гибридном состоянии.

Конденсированной называется система, в которой общими для колец являются соседние атомы углерода. Если общие атомы не являются соседними, то структура будет мостиковой. Наиболее простым и условным способом изображения циклических соединений являются правильные геометрические фигуры (треугольник, шести-

угольник и др.), при этом предполагается, что пересечение линий представляет группу $-\text{CH}_2-$:



Прямая линия используется для обозначения метильной группы, три пересекающиеся линии — изопропильного радикала и т.д. Их изображают, не показывая атомов углерода и связей $\text{C}-\text{H}$ в кольцах.

Алициклические соединения являются переходными между соединениями с открытой цепью атомов углерода и ароматическими углеводородами. В. В. Марковников впервые выделил **циклоалканы** из нефти и синтезировал ряд новых соединений, обогатив науку целым классом углеводородов.

Химические свойства циклоалканов C_nH_{2n} , циклоалкенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и циклодиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ напоминают свойства алканов, алкенов и диенов. Устойчивость циклоалканов в реакциях зависит от величины цикла. Трех- и четырехзвенные циклы малоустойчивы (раскрываются с присоединением H_2 , Br_2 и др.), образуя линейные структуры.

Циклоалканы с большим числом атомов углерода в цикле вступают в реакции замещения (по связям $\text{C}-\text{H}$), сохраняя циклы. Для этих циклов характерно неплоское строение (рис. 24.13), что снимает байеровские напряжения валентных углов (кольца находятся в колебательном движении). Энергетически неравноценные геометрические формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва связей $\text{C}-\text{C}$, называют **конформациями**.

Энергия образования циклогексана в конформации «кресла» на 20,9 кДж/моль меньше, чем в форме «ванны»,



Рис. 24.13. Конформации циклогексана

поэтому в нормальных условиях циклогексан существует в конформации «кресла», претерпевая инверсию.

Химические превращения циклов часто сопровождаются изомеризацией, сужением или расширением циклов (Демьянов, Марковников, Зелинский).

Ароматические углеводороды (арены)

Понятие ароматичность связывают со значительным понижением запаса энергии молекулы, вызываемым делокализацией ее p -электронов, что приводит к выравниванию длин связей $C - C$ (0,14 нм) при наличии **планарной структуры молекулы** и определенных требований, предъявляемых к π -электронной системе для того, чтобы она была ароматичной. **Правило Э. Хюккеля:** в кольце должно быть 2, 6, 10, 14 ... (т.е. $4n + 2$) p -электрона, вовлеченных в замкнутую цепь сопряжения, что приводит к повышенной термодинамической устойчивости. Правило Э. Хюккеля первоначально относили только к моноциклическим карбоциклам, но установлено, что оно относится к некоторым анионам и катионам (рис. 24.14, *а* и *б*) а также к гетероциклическим соединениям (рис. 24.14, *в*). Боразол по свойствам аналогичен бензолу («неорганический» бензол). Он даже активнее бензола в реакциях замещения (алкилирование, ацилирование, нитрование и т.д.).

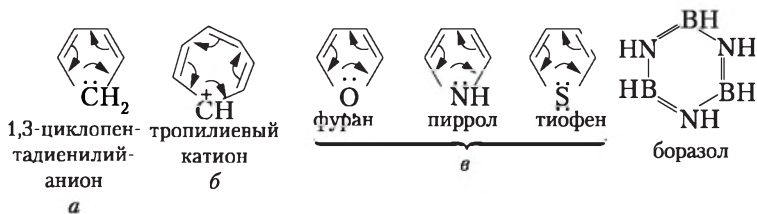


Рис. 24.14. Ароматические анион, катион и гетероциклические соединения

Атомы углерода в ароматических углеводородах sp^2 -гибридизованы. Энергию, которую молекула теряет в результате делокализации p -электронов («выигрыш» в энергии образования), называют **энергией сопряжения**, или **энергией резонанса**. Энергия сопряжения в бензоле равна 150,7 кДж/моль, что легко определяется количественно при изучении гидрирования бензола C_6H_6 до циклогексана C_6H_{12} . Электронная конфигурация атомов

углерода в ароматических соединениях sp^2 , валентный угол 120° , длина связей C — C равна 0,139 нм.

Делокализация означает, что электронная плотность π -связей распределена по всей π -орбитальной системе. Шесть p -электронов находятся в поле шести атомов углерода молекулы бензола. Перемещение p -электронов по замкнутому контуру создает кольцевой ток, генерирующий магнитное поле, которое влияет на резонансную частоту электронов. Кольцевой ток сдвигает сигналы протонов ароматического соединения (ПМР-спектры, протонный магнитный резонанс) в область более слабого поля против того места, где они должны были бы находиться. Поэтому наличие кольцевого тока — признак ароматичности соединений.

В бензоле нет двойных связей. Отрицательны качественные реакции с бромной водой и с водным раствором перманганата калия, характерные для алкенов. Образуется единое 6- p -электронное облако. Ниже дана схема структуры бензольного кольца (рис. 24.15).

Ароматические системы, несмотря на ненасыщенность, устойчивы в реакциях присоединения в отличие от алкенов, что является основным способом их идентификации.

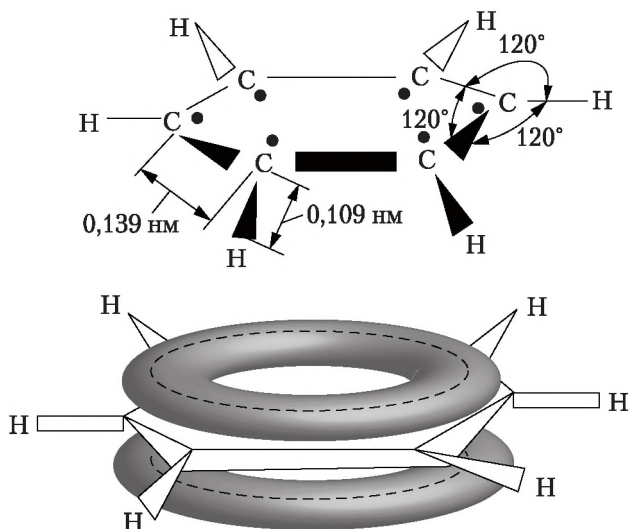


Рис. 24.15. Строение молекулы бензола

Ароматический характер соединений, с точки зрения современных представлений, проявляется в сочетании ненасыщенности с устойчивостью, в легкости протекания реакций замещения. Ступенчато нельзя проводить присоединение к бензолу, так как первая стадия — присоединение по одной π -связи — эндотермична, а последующие присоединения экзотермичны. Изучение гидрирования бензола или замещения бензола с помощью дейтерообмена показало, что бензол сильно адсорбируется катализатором и атомы водорода кольца замещаются равновероятно, а введение, например, алифатических групп в кольцо повышает концентрацию электронов, в результате чего понижается ионизационный потенциал и увеличивается электродонорная способность: толуол $C_6H_5 - CH_3$, орто-ксилол ($o-CH_3 - C_6H_4 - CH_3$) и кумол или изопропилбензол $(CH_3)_2CH - C_6H_5$ — лучшие электродоноры, чем бензол, нафталин.

Производные бензола имеют особенности в сравнении с производными с открытыми цепочками атомов углерода. π -Электроны бензольного кольца могут перекрываться облаком электронной пары функциональных групп в момент реакции, поэтому ароматические амины являются менее сильными основаниями, чем алифатические, а фенол проявляет ОН-кислотность. Свойства производных ароматических соединений следует рассматривать в направлениях:

- реакции по функциональной группе;
- реакции по ароматическому кольцу;
- реакции по боковой цепи атомов углерода гомологов.

Тот же подход должен сохраняться при изучении способов получения:

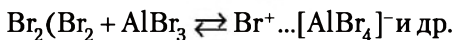
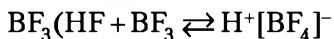
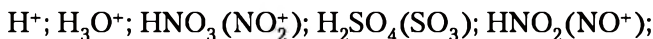
- введение функциональной группы в кольцо;
- введение той же функциональной группы в боковую цепь гомологов.

В зависимости от атакующей частицы ароматические соединения вступают в реакции замещения S_E , S_N , S_R . При электрофильном замещении (S_E аром) в качестве электрофила E^+ могут быть карбокатионы R^+ (алкилирование), NO_2^+ (нитрование), SO_3H^+ или SO_3 (сульфирование), C^+OR , C^+OAr (ацилирование и арилирование), Hal^+ (Cl^+ , Br^+ — галогенирование).

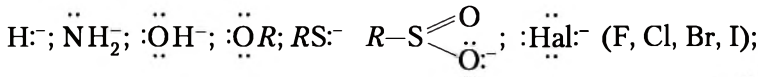
При рассмотрении реакций необходимо выяснить:

- механизм реакции,
- влияние заместителя X в кольце на ход реакции.

Электрофилы:



Нуклеофилы:



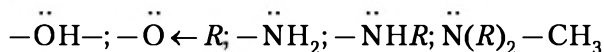
В настоящее время реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду рассматривают как бимолекулярный процесс, протекающий через промежуточные состояния (ПС I, ПС II) по стадиям (через π -комплекс и σ -комплекс или карбкатион).

В σ -комплексе четыре электрона распределены на пять атомов углерода кольца. Вступление нового заместителя в кольцо с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ определяется природой заместителя X , при этом решаются проблемы:

- какие изомеры образуются предпочтительно (орто-, мета- или пара-);
- какие соединения легче вступают в реакции электрофильного замещения — бензол или производные бензола? Следует иметь в виду, что в реакциях всегда получают смесь трех изомеров, но в различном соотношении.

По ориентирующему действию и по влиянию на реакционную способность кольца заместители X подразделяют на:

- орто- и пара-ориентанты с активированием кольца (при наличии электронодонорных групп):



- орто- и пара-ориентанты с дезактивированием кольца:
 $\rightarrow \text{Cl}; \rightarrow \text{Br}; \rightarrow \text{I}$

- мета-ориентанты с дезактивированием кольца (электроакцепторные группы в кольце):



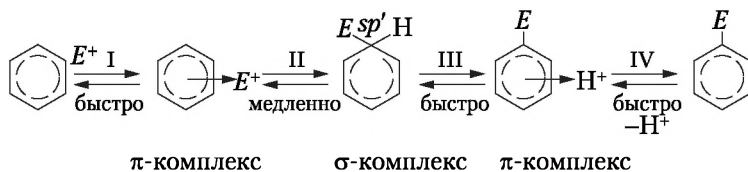


Рис. 24.16. Схема реакции электрофильного замещения в бензоле

Электрофильное замещение протекает через стадии образования π - (*быстро*) и σ - (*медленная стадия*) комплексов (рис. 24.16) с переходными состояниями (сокращенно ПС от I до IV в соответствующих стадиях процесса на рис. 24.17).

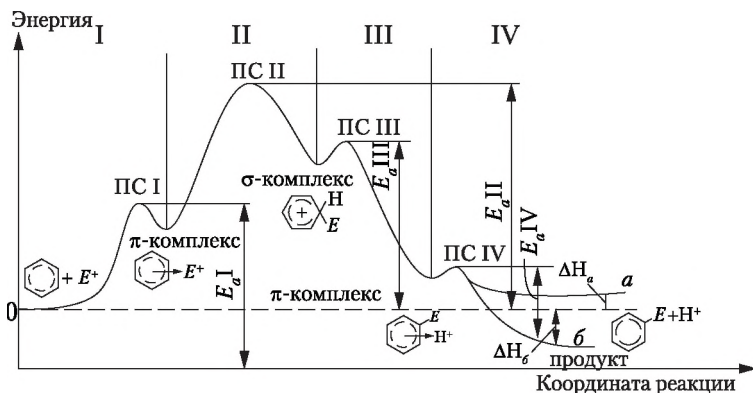


Рис. 24.17. Схема реакции электрофильного замещения в бензоле по стадиям

Следует четко представлять структуру σ -комплекса и распределение электронной плотности в нем, например (+)-заряда электрофила (резонансные структуры). Следует рассмотреть факторы, определяющие относительное число изомеров с точки зрения:

- стерических (пространственных) препятствий;
- химического взаимодействия.

Заместитель может препятствовать подходу электрофила в *орто*-положение, поскольку все заместители имеют больший объем, чем атом водорода. Этот эффект («отталкивания») проявляется в основном в *орто*-положении. Уве-

личение размера электрофила создает пространственные препятствия. Активность электрофильной частицы влияет на избирательность замещения: трет-бутилкарбокатион наиболее активен, поэтому замещение в *орто*-, *мета*- или *пара*-положения почти равновероятно. По этой же причине при нитровании фенола активной электрофильной частицей NO_2^+ не получается смесь *орто*- и *пара*-изомеров в соотношении 2 : 1, хотя *орто*-положений два, а *пара*-положение одно.

Рассмотрим на конкретных примерах влияние заместителей кольца на энергию активации в реакции S_E аром. Почему введение CH_3 -заместителя в кольцо бензола снижает энергию активации S_E аром?

σ -Комплексы, образующиеся из толуола при атаке электрофилом, представлены на рис. 24.18.

Орто- и *пара*- σ -комплексы (см. рис. 24.18) наиболее стабилизированы, поскольку группа CH_3 электронодонорной природы и увеличивает электронную плотность того атома углерода, с которым связана. В *орто*- и *пара*- σ -комплексах метильная группа находится у атома углерода, имеющего дефицит электронов, следовательно, она их стабилизирует.

Почему введение в бензольное кольцо группы OH (или $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N(R)}_2$ и др.) облегчает реакции электрофильного замещения в кольцо? Структуры σ -комплексов позво-

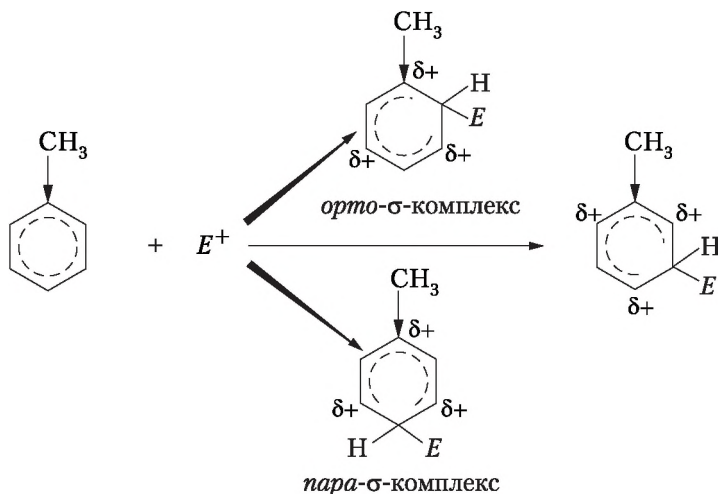


Рис. 24.18. Схема электрофильного замещения в толуоле

ляют видеть распределение зарядов, их взаимодействие с электронными эффектами заместителя (ОН).

Орто- и *пара*- σ -комплексы (рис. 24.19) наиболее стабилизированы, поскольку мезомерный эффект $+M_{\text{ОН}}$ увеличивает электронную плотность того атома углерода, с которым связана группа ОН. Мезомерный эффект (в кольцо) возникает в момент реакции, и он по модулю значительно больше индуктивного (от кольца). (*М*-эффект назван от греч. *mesos* — срединный, средний.) *Орто*- и *пара*- σ -комплексы стабилизированы потому, что группа ОН находится в них у атома углерода с дефицитом электронной плотности ($\sim 1/3+$) от вошедшего в кольцо электрофила, а реакции протекают посредством образования наиболее устойчивых σ -комплексов.

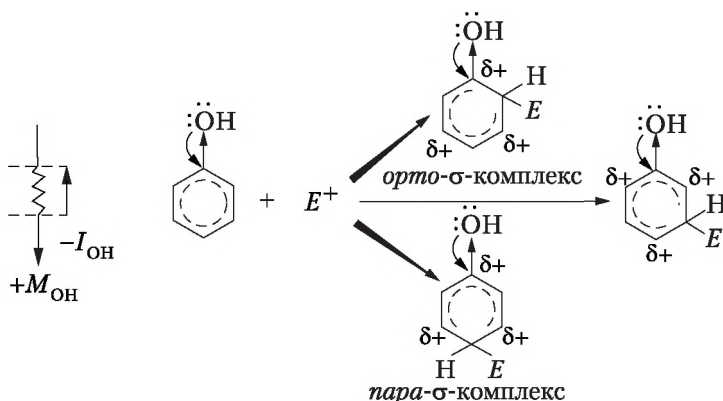


Рис. 24.19. Схема электрофильного замещения в феноле

Особую группу в реакциях S_E аром составляют *галогенопроизводные с галогеном в бензольном кольце* ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{F}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Br}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{I}$). В них индуктивный эффект, направленный на атом галогена, больше по модулю, чем мезомерный. Но в момент реакции мезомерный эффект возрастает, так как на ключевом атоме в σ -комплексах создается дефицит электронной плотности ($\delta+$) (рис. 24.20). Атом галогена оказывается частично двоевязанным (дополнительная структура) с бензольным кольцом.

Реакции S_E у хлорбензола (и других галогенопроизводных) связаны с дестабилизацией промежуточных

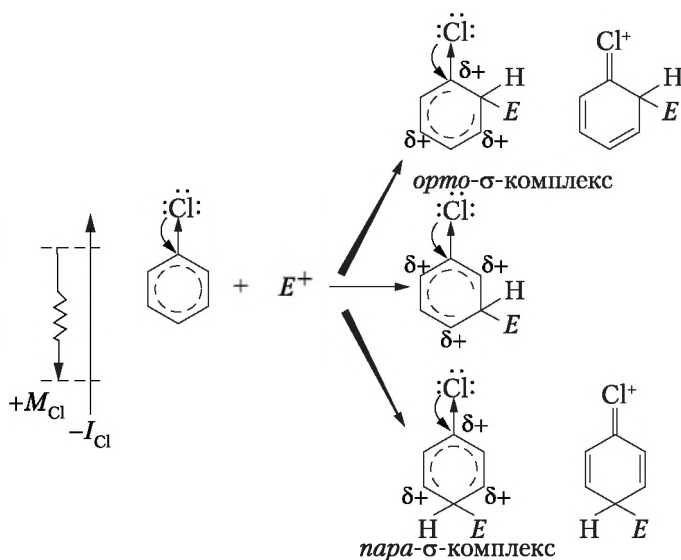


Рис. 24.20. Схема электрофильного замещения хлорбензола

σ -комплексов, так как в субстрате более сильно выражен $-I_{Cl}$ -эффект, но в момент реакции за счет возрастания мезомерного эффекта $+M_{Cl}$ (сопряжение) *орто*- и *пара*- σ -комплексы стабилизируются. Поэтому галогены относят к дезактивирующим кольцо *орто*- и *пара*-ориентантам. Дополнительная структура учитывает возможное сопряжение. *Орто*- и *пара*- σ -комплексы галогенпроизводных наиболее стабилизированы, поскольку в момент реакции возрастает мезомерный эффект $+M_{Cl}$.

Почему группа NO_2 дезактивирует кольцо и направляет замещение в S_E аром-реакциях предпочтительно в *мета*-положение? В кольце нитробензола понижена электронная плотность в сравнении с бензолом. *Мета*- σ -комплекс, где и индуктивный, и мезомерный эффекты направлены от кольца к нитрогруппе, наименее дестабилизирован нитрогруппой (рис. 24.21), т.е. более устойчив, поэтому при электрофильном замещении предпочтительно образуется *мета*-изомер.

Положительные заряды в *мета*- σ -комплексе распределены (делокализованы) более равномерно, поэтому он

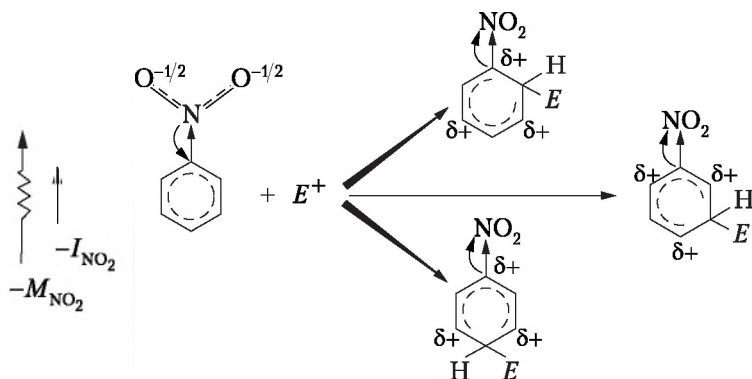


Рис. 24.21. Схема электрофильного замещения нитробензола

оказывается устойчивее, но реакция S_E аром протекает с трудом, так как σ -комплекс не стабилизируется электронодонорными заместителями.

Получение аренов

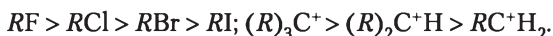
Изомерия в ароматических углеводородах проявляется в различном положении заместителей (в кольце и в боковой цепи), геометрической (*цис-транс*) изомерии при наличии π -связи в боковой цепи углеводорода и *оптической* (пространственной) изомерии, если имеется хиральный (асимметрический) центр в молекуле, например, в адреналине (медиатор нервного возбуждения — гормон надпочечников):



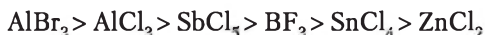
Источники ароматических углеводородов: каменный уголь (коксование) и продукты переработки нефти (пиролиз).

Реакция Фриделя-Крафтса является наиболее распространенным методом получения алкилбензолов, основанном на замещении атомов водорода кольца алкилирующими частицами в присутствии катализаторов, генерирующих карбокатионы R^+ в S_E аром. Реакцию проводят в среде инертных растворителей (петролейный эфир, CCl_4 , CS_2) или без них при температуре от 0°C и ниже до температуры кипения смесей в зависимости от реакционной способности субстрата и реагента. Алкилирующими веществами служат алкилгалогениды, алкены, эфиры сульфокислот, спирты.

Активность алкилирующих веществ и частиц изменяется закономерно:



Активность катализаторов процесса алкилирования по Фриделю-Крафтсу (кислот Льюиса) изменяется в ряду:



Алкилирование алкенами и спиртами ведут в присутствии BF_3 , серной или фосфорной кислот, пентаоксида P_2O_5 . Электронодонорные заместители в бензоле облегчают алкилирование, а электроноакцепторные затрудняют течение реакции. При алкилировании гомологов бензола получают смесь трех изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-), поскольку предпочтительно образующийся *орто*-изомер в процессе реакции претерпевает частичную изомеризацию в *мета*-изомер. Побочный процесс изомеризации сопровождается алкилированием, если в атакующем реагенте более двух атомов углерода. Реакция алкилирования обратима (дезалкилирование). К числу важнейших реакций ароматических углеводородов относят *гидрирование* (до циклогексана и производных), *окисление кумола* (до фенола и ацетона), *реакции замещения* (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование). При рассмотрении иных классов ароматических соединений эти знания помогут освоить способы введения в кольцо функциональных групп (способы получения других классов).

Ароматические галогенопроизводные

По положению галогена различают: *арилгалогениды* (*галоген в кольце*) и *аралкилгалогениды* (*галоген в боковой цепи*). Например:



Существует старинное немецкое мнемоническое правило: реакции в кольцо ароматических углеводородов протекают по **ККК** (**К** — *Kern*, ядро; **К** — *Kälte*, холод; **К** — *Katalisatoren*, т.е. на холоде и в присутствии катализаторов). Наличие катализаторов проявляется в генерации электрофильных частиц, которые будут реагировать с ароматическим кольцом (с *br*-единой электронной орбиталью) по S_E аром-механизму.

В боковую цепь реакции происходят по правилу SSS (S — *Seite*, сторона; S — *Sieden*, кипение; S — *Sonnenlicht*, солнечный свет). Солнечный свет ($h\nu$) инициирует образование радикалов, и в боковой цепи протекают реакции по радикальному механизму S_R аром.

Для галогенопроизводных характерны S_E аром-реакции в ароматическое кольцо и S_N -реакции по атому галогена (рис. 24.22).

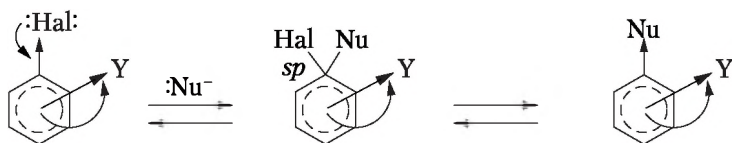


Рис. 24.22. Схема нуклеофильного замещения

В отличие от электрофильных реакций при нуклеофильном замещении атакующая частица является донором электронной плотности — анионом или основанием. Реакция S_N протекает по общему механизму для галогенопроизводных, окси- и алкоксипроизводных, аминоксоединений и др. Известны три механизма S_N -реакций (S_N1 , S_N -аром и так называемый кин-механизм, включающий промежуточное образование аринов).

При S_N1 -механизме предполагается на стадии отщепления галогена образование очень стабильного бензильного карбокатиона (рис. 24.23). Скорость реакции определяет наиболее медленно протекающая стадия диссоциации субстрата.

Присоединение нуклеофила Nu^- к карбокатиону происходит быстро, что почти аналогично S_N1 -реакции в алифа-

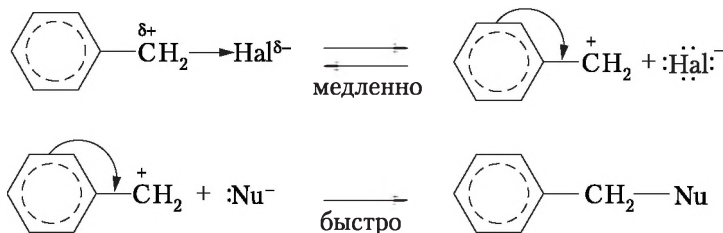
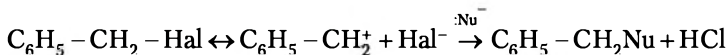


Рис. 24.23. Нуклеофильное замещение S_N1 аром в боковой цепи

тическом ряду соединений и схематично одной строкой может быть записано так:



Стабильность бензильного карбокатиона связывают с большим числом возможных резонансных структур. При присоединении нуклеофила по S_N -аром механизму промежуточно образуется отрицательно заряженный σ -комплекс, энергетически менее устойчивый, чем (+) σ -комплекс при электрофильном замещении. Стабилизации (–) σ -комплекса способствуют электроноакцепторные заместители в *орто*- и *пара*-положениях к галогену ($\rightarrow \text{NO}_2$ и др.) в кольце субстрата, которые активируют нуклеофильные реакции замещения.

В (–) σ -комплексе шесть *p*-электронов распределены на пять атомов углерода. Электроноакцепторные заместители только тогда сильно влияют на ход процесса, когда находятся в одной плоскости с кольцом (σ -комплекс оказывается стабилизированным дополнительным сопряжением с атакующей группой). σ -Комплексы легче образуются в нуклеофильных реакциях около так называемого пространственно затрудненного заместителя, что можно объяснить меньшей энергией, необходимой для трансформации sp^2 -гибридизованного атома углерода кольца в sp^3 -гибридизованное состояние в (–) σ -комплексе.

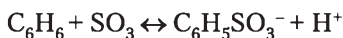
Реакция нуклеофильного замещения протекает легко при наличии так называемой хорошей уходящей группы, а также если вытесняемый заместитель значительно менее нуклеофилен, чем атакующий нуклеофил ($-\text{OH} > -\text{OCH}_3 > -\text{NH}_2$ и др.). Если замещаемая группа имеет близкую по значению или бóльшую нуклеофильность, чем атакующая частица, то реакция замещения возможна при большом избытке атакующих частиц или когда условия реакции позволяют связывать уходящую группу. Наличие полярной среды способствует протеканию S_N -аром-реакции, так как переходные состояния (–) σ -комплексов более полярны, чем исходные соединения. Полярная среда сольватирует (–) σ -комплексы, увеличивая их стабильность и скорость образования. Если в молекуле, например, галогенопроизводного отсутствуют электроноакцепторные заместители, то нуклеофильное замещение протекает через промежуточное

образование аринов, имеющих тройную связь в кольце (с образованием дегидробензола или арина, содержащего тройную связь), по так называемому кинетическому механизму, в ходе которого наблюдается перемещение входящего заместителя к соседнему атому углерода (на 50%). Этим объясняется то, что при гидролизе *орто*- и *пара*-хлортолуола образуется дополнительно *мета*-крезол. Промежуточно образующееся производное дегидробензол (арин, в общем случае) очень реакционноспособно; по его тройной связи присоединяются и иные нуклеофильные частицы или основания. Механизм последней реакции доказан с применением меченого (радиоактивного нуклида) атома углерода.

Ароматические сульфокислоты

Сульфирование ароматических соединений — хорошо изученный и давно известный процесс органической химии, близкий к процессам алкилирования, галогенирования, нитрования. Сульфируют концентрированной серной кислотой, олеумом (раствором SO_3 в H_2SO_4), сульфотриоксидом (SO_3), хлорсульфоновой кислотой (ClSO_2OH). В последней реакции соотношения должны быть строго эквимолекулярны, так как при избытке хлорсульфоновой кислоты образуется хлорангидрид сульфокислоты.

Сульфирование — типичная реакция электрофильного замещения; но она протекает обратимо. Характерной особенностью механизма реакции является отсутствие стадии образования π -комплекса. Стадией, определяющей скорость реакции, является стадия отрыва протона:

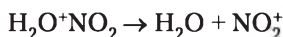
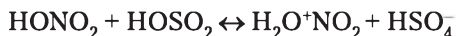


Обратимость реакции сульфирования используют, например, для получения чистого *орто*-хлортолуола, поскольку при прямом хлорировании толуола получают смесь *орто*- и *пара*-изомеров.

Ароматические нитросоединения

В ароматическое кольцо нитрогруппа может быть введена действием азотной кислоты, нитрующей смеси (HNO_3 конц. и H_2SO_4 конц.), нитратов (и H_2SO_4 конц.), смеси азотной и уксусной кислот. В нитрующей смеси серная кислота как более сильная увеличивает скорость реакции, протонирует азотную кислоту; при этом азотная кислота

ведет себя как основание по отношению к более сильной серной кислоте, предотвращающей окислительное воздействие азотной кислоты:



Электрофилом является катион нитрония или нитронил-катион NO_2^+ .

Нитрование в ароматическое кольцо — реакция электрофильного замещения. Получение нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи осуществляется теми же способами, что и в алифатическом ряду соединений.

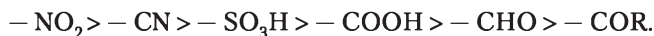
Нитрогруппа активизирует процесс нуклеофильного замещения *орто*- и *пара*- (но не *мета*-) заместителей, в которых $-I_{\text{NO}_2}$ и $-M_{\text{NO}_2}$ (индукционный и мезомерный) эффекты заместителей, оттягивая электронное облако главным образом от *орто*- и *пара*-атомов углерода кольца, облегчают атаку нуклеофила. Легкость протекания S_N -реакции в активированных нитрогруппой соединениях объясняется образованием стабилизированного сопряжения в $(-)\sigma$ -комплексе, где шесть электронов ароматического кольца оказываются перераспределенными на пять атомов углерода в $(-)\sigma$ -комплексе.

Нитросоединения с группой NO_2 в кольце, являясь третичными нитросоединениями, не реагируют с водными растворами щелочей (качественная реакция). Нитросоединения, содержащие нитрогруппу в боковой цепи при первичном и вторичном атомах углерода, подобно алифатическим соединениям образуют ациформу (псевдокислоту) и соли ациформы. Устойчивость таких соединений больше, чем у аналогов алифатического ряда, так как возникновение сопряжения с бензольным кольцом стабилизирует ациформу.

Ароматические оксисоединения

Гидроксидная группа как сильный электронодонорный заместитель определяет ход реакции электрофильного замещения. Реакции S_E аром фенолов протекает значительно легче, чем у бензола (нитрование, сульфирование, галогенирование). Кислотные свойства фенолов ArOH следует изучать с общих позиций, рассматривая стабильность соответствующих анионов, определяемую степенью делокализации отрицательного заряда от гидроксидной группы

за счет мезомерного эффекта, что связано с влиянием бензольного кольца и характером заместителей, имеющих в нем. Электроноакцепторные заместители, обладающие $-I$ - и $-M$ -эффектами, увеличивают делокализацию отрицательного заряда и стабилизируют анион фенола, усиливая кислотность соединения. Чем сильнее выражена акцепторная сила заместителей, тем большую кислотность проявляет соединение:



← электроноакцепторная сила заместителей в бензольном кольце

Электронодонорные заместители, обладающие $+I$ - и $+M$ -эффектами или $-I$ - и $+M$ -эффектами ($|M| \gg |I|$), вызывая увеличение электронной плотности в кольце, препятствуют делокализации отрицательного заряда аниона и понижают кислотность соединения. Чем сильнее выражены электронодонорные свойства заместителя в ароматическом кольце, тем слабее проявляются кислотные свойства фенолов. Взаимодействие электронных эффектов схематично приведено на рис. 24.24). Величина мезомерного эффекта гидроксидной группы фенола (стрелка в кольцо) больше по модулю, чем индуктивный эффект (стрелка по химической связи из кольца). Частично двоевязанным с бензольным кольцом оказывается атом кислорода. «Разрыхляется» связь $\text{O} - \text{H}$, и атом водорода в феноле становится подвижным почти как в кислотах. Две следующие структуры на рис. 24.24 убеждают в том, что кислотные свойства этих соединений по сравнению с фенолом уменьшаются из-за влияний индуктивного эффекта метильной и алкильной групп и в связи с наличием мезомерного эффекта (кривая стрелка) от группы OR в кольцо (мезо-

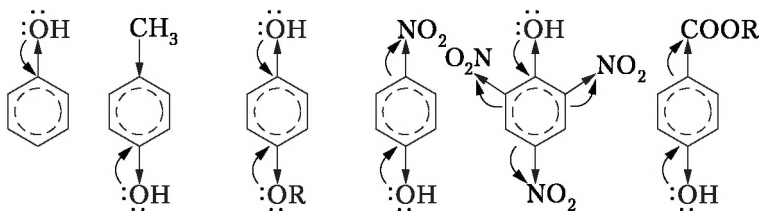


Рис. 24.24. Влияние электронных эффектов на кислотность группы OH

мерный эффект как динамический эффект, возникающий в момент реакции, всегда больше по модулю статического индукционного эффекта).

Влияние групп NO_2 и COOH как электроноакцепторных заместителей в бензольных кольцах увеличивает подвижность водорода гидроксидных групп. Тринитрофенол (пикриновая кислота) относится к сильным кислотам за счет влияния трех электроноакцепторных нитрогрупп.

Двухатомные (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) и трехатомные (пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин) фенолы по свойствам сходны с одноатомными фенолами (кислотные свойства, образование простых эфиров и др.).

Ароматические спирты, имеющие гидроксидную группу в боковой цепи, по методам получения и свойствам имеют аналогию со спиртами алифатического ряда.

Ароматические амины

Основными способами получения первичных аминов с аминогруппой в кольце или в боковой цепи являются: восстановление нитросоединений и замещение некоторых функциональных групп аминогруппой (аминирование). Вторичные амины получают при алкилировании первичных аминов, при этом в реакциях используют предварительную «защиту» аминогруппы.

Подобно аммиаку и аминам алифатического ряда ароматические амины проявляют *основные свойства*, образуя соли, что связано со способностью неподеленной электронной пары валентной оболочки атома азота аминогруппы притягивать протон. Основность, как и нуклеофильность, определяется наличием свободных электронных пар на каком либо атоме молекулы. Основность ароматических аминов уменьшена в сравнении с аминами алифатического ряда в силу действия $+M_{\text{NH}_2}$ -эффекта аминогруппы. Любой структурный фактор, увеличивающий способность атома азота аминогруппы предоставлять пару электронов протону, увеличивает и основность амина, а фактор, вызывающий оттягивание электронного облака этой пары электронов от атома азота, снижает основность. Поэтому основность ароматических аминов уменьшается, если, например, в бензольном кольце присутствуют электроноакцепторные заместители.

Основные свойства ароматических аминов уменьшаются часто при переходе от первичных ко вторичным и третич-

ным аминам в силу пространственных (стерических) препятствий подходу протона к аминогруппе.

В каких условиях следует проводить нитрование анилина, чтобы получить *орто*-, *пара*- и *мета*-нитроанилины? Процесс нитрования ароматических аминов относят к S_E аром-реакциям. С целью уменьшения способности окисляться аминогруппу предварительно ацилируют («защита»), затем проводят нитрование, после которого снимают «защиту», т.е. гидролизуют *N*-ацильную группу. Так получают *орто*- и *пара*-нитроанилины, поскольку аминогруппа и *N*-ациламиногруппа имеют +*M*- и -*I*-эффекты ($|M| \gg |I|$), т.е. являются донорами электронной плотности и направляют электрофилы в *орто*- и *пара*-положения.

Если неподеленная электронная пара атома азота функциональной группы $-\text{NH}_2$ протонирована, т.е. образована соль амина, аминогруппа проявляет мезомерный эффект, равный нулю, и является *мета*-ориентантом за счет только индуктивного эффекта, направленного к атому азота от ароматического кольца. При нитровании анилина в виде основания азотной кислотой получают прежде всего соль нитрат анилина, далее при нитровании этой соли образуется *мета*-изомер. Нитрование анилина без предварительной «защиты» аминогруппы приводит к *мета*-нитроанилину. Введение *N*-ацильной группы в анилин с образованием ацетанилида позволяет получить *орто*- и *пара*-нитроанилины (рис. 24.25):

Ацильная защита снимается гидролизом. Свободные амины получают действием водных щелочных растворов на анилиды и соли аминов при нагревании.

Качественной реакцией на первичные, вторичные и третичные ароматические амины является реакция с HNO_2

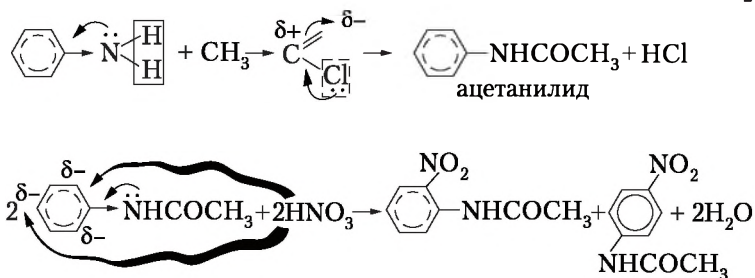
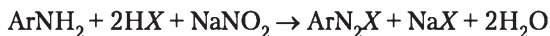


Рис. 24.25. *N*-ацильная защита аминогруппы в реакции нитрования анилина

в присутствии хлороводородной (соляной) кислоты. Из первичных ароматических аминов при этом образуются диазосоединения ArN_2X , где X -анион кислоты. Количественно смеси аминов разделяют действием галогенангидридов сульфокислот (бензолсульфохлорида, пара-толуолсульфохлорида).

Диазо- и азосоединения

В зависимости от pH среды диазосоединения ArN_2X (соли арилдиазония) имеют различное строение. В общем виде реакцию диазотирования ароматического амина можно представить схемой



где X : Cl^- , Br^- , NO_3^- и т.д.

Кислая среда не позволяет образующемуся диазосоединению реагировать с оставшимся в реакционной массе амином, образуя азоаминосоединение, поэтому дальнейшая реакция не протекает. Тщательно контролируют количество азотистой кислоты, участвующей в реакции диазотирования, а также условия реакции ($0-5^\circ\text{C}$).

Установлено, что связь между атомами азота в диазокатионе приближается к тройной (рис. 24.26), где положительный заряд диазокатиона примерно поровну распределен между двумя атомами азота, а катион представляет собой плоскую систему с линейно расположенными в плоскости атомами азота (рентгеноструктурный анализ).

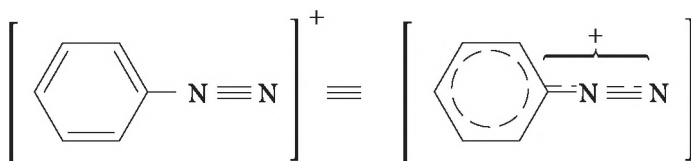


Рис. 24.26. Строение диазокатиона

Диазосоединения обладают высокой реакционной способностью и участвуют в реакциях с выделением азота (S_N1 и S_R -реакциях) и без выделения азота (гидрирование, окисление, азосочетание). Широко используют для синтеза производных бензола реакции с выделением азота и реакцию азосочетания (с аминами и фенолами), что приводит к азосоединениям, имеющим в структуре группу

—N = N—, сопряженную с π -электронным облаком бензольного кольца. Реакция азосочетания катиона диазония с ароматическими аминами и фенолами возможна потому, что катион диазония является сравнительно слабой электрофильной частицей. Поэтому электрофильное замещение диазокатионом протекает только при наличии электронодонорных групп (—ОН, —NH₂ и др.) в молекуле реагента. При этом образуются *пара*-производные азобензола, так как имеются пространственные препятствия к *орто*-атаке диазокатионом.

Реакцию азосочетания с аминами проводят в слабощелочной или нейтральной среде. В сильнокислой среде сочетание с аминами невозможно из-за образования солей аминов. В щелочной среде разрушается диазокатион с образованием диазогидрата.

Азосочетание с фенолами лучше всего проводить в слабощелочной среде, так как в фенолят-анионе имеется повышенная электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях.

Ароматические альдегиды и кетоны

Ароматические альдегиды и кетоны дают реакции, характерные для альдегидов и кетонов алифатического ряда. Влияние бензольного кольца проявляется в том, что альдегиды не вступают в реакцию альдольной конденсации, но способны к окислительно-восстановительной реакции С. Канницаро, бензойной конденсации и реакции Перкина. За счет сопряжения функциональных групп с бензольным кольцом ароматические альдегиды и кетоны имеют меньший по сравнению с алифатическими производными положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы. Поэтому они менее реакционноспособны, чем алифатические альдегиды и кетоны. Обратимые реакции с гидроксиламином NH₂ОН и гидросульфитом натрия NaHSO₃ позволяют выделять ароматические и жирноароматические альдегиды и кетоны из смесей с другими веществами.

Ароматические карбоновые кислоты и их производные

Способы получения и химические свойства ароматических карбоновых кислот и их производных во многом аналогичны соответствующим соединениям алифатического ряда. Их получают:

- окислением гомологов бензола и ароматических кетонов;

- гидролизом тригалогенопроизводных и нитрилов;
- посредством синтезов с металлоорганическими соединениями.

Химические свойства проявляются: в образовании солей с NaHCO_3 , с Na_2CO_3 , со щелочами; в реакции этерификации (при наличии пространственных затруднений — заместителей в *орто*-положении к карбоксильной группе реакция не осуществима); в образовании галогенангидридов кислот (действие SOCl_2 , PNaI_5); в получении пероксидов (пероксид бензоила) при действии Na_2O_2 и в реакции декарбоксилирования (300°C).

Карбоксильная группа в реакциях S_E аром (нитрование и др.) дезактивирует бензольное кольцо и является *мета*-ориентантом.

Большое практическое применение имеют двухосновные фталевые кислоты $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, антралиловая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и салициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$.

Соединения группы дифенила, дифенилметана и трифенилметана. Ароматические соединения с конденсированными бензольными кольцами

Некоторые производные дифенила $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ проявляют атропоизомерию (оптическая изомерия без наличия хирального центра в молекуле). Наличие трех фенильных групп $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ у метанового атома углерода приводит к ряду химических особенностей производных трифенилметана в связи с образованием стабильного карбкатиона $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$, устойчивость которого связана с делокализацией положительного заряда тремя фенильными группами. Также устойчивы трифенилметильные радикалы $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$, получаемые при диссоциации гексафенилэтана, что объясняют сопряжением или делокализацией неспаренного электрона метанового атома углерода с π -электронными системами трех фенильных колец.

Способы получения соединений этой группы основаны на реакциях Фриделя — Крафта, Вюрца — Фиттига и конденсации альдегидов и ангидридов кислот с фенолами.

Простейшими углеводородами с конденсированными бензольными кольцами являются **нафталин**, **антрацен** и **фенантрен**. Они проявляют как свойства ароматических (нитрование, сульфирование и др.), так и ненасыщенных соединений (окисление, гидрирование и др.). Ненасыщен-

ный характер наиболее наглядно проявляется у антрацена (диеновый синтез, гидрирование, окисление). В соединениях с конденсированными бензольными кольцами отсутствует полное выравнивание электронной плотности в молекулах. Реакции S_E аром протекают для нафталина по α -положению, для антрацена по γ -положению, для фенантрена в положении 9 и 10. Направления реакций замещения контролируют кинетический и термодинамический факторы.

Гетероциклические соединения

Наиболее распространенными и устойчивыми являются пяти- и шестизвенные гетероциклические соединения. Их различают по числу гетероатомов (O, N, S) в кольце. Пятизвенные гетероциклы, содержащие сопряженные двойные связи, относят к ароматическим углеводородам. Например: **пиррол**, **фуран**, **тиофен**. Эти соединения более склонны к реакциям замещения, чем к реакциям присоединения. Они устойчивы по отношению к окислителям, что связано с наличием в кольцах электронного секстета, состоящего из электронной пары гетероатома и двух электронных пар π -связей либо с наличием в целом шести p -электронного облака (единая молекулярная орбиталь у шестизвенных пиридина, хинолина).

В случае **пиридина** и **хинолина** неподеленная электронная пара атома азота остается в его обладании и определяет отчетливо основные свойства (взаимодействие с кислотами, алкилирование). Каждому гетероциклу присущи своеобразные свойства, отличающие его от бензола. Для пятизвенных гетероциклов характерна реакция обмена гетероатома (по методу В. Юрьева). Тиофен менее реакционноспособен, чем пиррол и фуран, но более активен в реакциях S_E , чем бензол. Наиболее устойчив цикл тиофена (энергия сопряжения 116,7 кДж/моль); менее устойчивы пиррол (100 кДж/моль) и фуран (91,7 кДж/моль), что связано с различной электроотрицательностью гетероатомов (O, N, S). Обладая наименьшей электроотрицательностью, атом серы слабее удерживает неподеленную электронную пару и не препятствует образованию шести p -электронной орбитали в кольце. Кольца пятизвенных гетероциклов имеют несимметричное распределение электронной плотности: α -атомы углерода имеют больший отрицательный заряд, чем в бензоле, и поэтому они более активны в S_E -реакциях.

По реакционной способности аналогом пиридинового кольца является нитробензол; в нем атомы углерода более электроположительны, чем в бензоле. Поэтому в S_E -реакциях (галогенирование, нитрование, сульфирование) замещение атомов водорода происходит с трудом в положения 3, 5, т.е. в *мета*-положения к атому азота. Четыре молекулы пиррола, связанные метиновыми мостиками ($=CH-$), образуют большую группу природных соединений — **порфиринов**, встречающихся в свободном состоянии и в форме комплексных соединений с металлами. Например, красящее вещество растений хлорофилл содержит в центре комплекса магний, гемм красящего вещества крови содержит в центре порфиринового комплекса атом железа (см. группу 15), витамин B_{12} имеет центральным комплексобразующим атомом кобальт и т.д.

Индол по многим реакциям напоминает пиррол (фенольные свойства, осмоление кислотами, металлические производные). Электрофильное замещение у индола происходит в β -положение к гетероатому в соответствии с распределением электронной плотности в молекуле. Индолил-3-уксусная кислота является гормоном роста растений (гетерауксин). Триптофан (аминокислота на основе индола) входит в состав большинства белков. На основе индола получают ценный краситель индиго.

Хинолин и его гомологи по свойствам напоминают нафталин. Электрофильные реагенты в первую очередь атакуют бензольное кольцо гетероцикла (5, 8-положения). При действии нуклеофильных реагентов реакция замещения протекает в пиридиновом кольце молекулы (2, 4-положения). Под действием сильных окислителей окисляются бензольное кольцо хинолина либо боковые цепи его гомологов. При восстановлении хинолина гидрируется прежде всего его пиридиновое кольцо. Реакции нуклеофильного замещения так же, как и у пиридина, протекают в α -или γ -положении кольца с гетероатомом (аминирование, гидроксिलирование).

Пиримидиновое кольцо лежит в основе структур биологически активных соединений: нуклеиновых кислот, витаминов, коферментов, алкалоидов. Нуклеиновые кислоты содержат три компонента: фосфорную кислоту, пентозу (рибозу или дезоксирибозу), пуриновое или пиримидиновое основание, одно из четырех которых приведено на примере нуклеиновой кислоты на рис. 24.27.

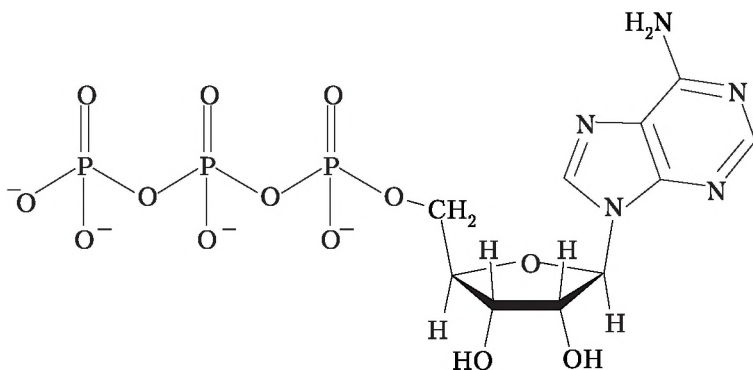


Рис. 24.27. Пример структуры нуклеиновой кислоты

Нуклеиновые кислоты образуют высокомолекулярные соединения — полинуклеотиды с молярной массой 50 000—40 000 000 а.е.м. Рибонуклеиновые кислоты (РНК) содержат рибозу, дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) имеют в составе дезоксирибозу и ди- или трифосфорную кислоту. ДНК представляют собой сдвоенные, параллельно расположенные друг относительно друга полимерные цепи. ДНК составляют основу структуры хромосом и участвуют в передаче наследственных признаков. РНК участвует в обмене веществ живых организмов, служат матрицами в синтезе белков.

Глава 25

ГРУППА 15

Состав группы 15: азот ${}^7\text{N}$, фосфор ${}^{15}\text{P}$, мышьяк ${}^{33}\text{As}$, сурьма ${}^{51}\text{Sb}$, висмут ${}^{83}\text{Bi}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

Все элементы группы 15 относятся к p -элементам и имеют на внешней электронной оболочке ns^2np^3 -электроны, причем три из них не спарены. Азот ${}^7\text{N}$ и фосфор ${}^{15}\text{P}$ являются элементами-неметаллами, мышьяк ${}^{33}\text{As}$ обладает *амфотерными* свойствами с преобладанием неметаллических свойств. Сурьму ${}^{51}\text{Sb}$ и висмут ${}^{83}\text{Bi}$ относят к металлам. Таким образом, элементы группы 15 Периодической системы химических элементов являются группой, где очень резко изменяются свойства: от типичного неметалла до типичного металла.

Название элемента $Z\ 7$ **азот** (от греч. *a* — отрицание и *zoos* — жизнь) было предложено А. Л. Лавуазье и означает безжизненный. Этот термин использовался еще алхимиками, у которых и заимствовал его французский ученый. Современник и соотечественник Лавуазье Ж. Шпатель предложил назвать элемент $Z\ 7$ словом с латино-греческими корнями нитрогениум, что означает селитру рождающий. Надо сказать, что термин «азот» вошел только в русский и французский языки. По-английски элемент $Z\ 7$ — *Nitrogen*, по-немецки — *Stickstoff* (удушающее вещество).

Открытие азота приписывают ученику замечательного шотландского ученого Д. Блэка Д. Резерфорду, который в 1772 г. опубликовал диссертацию «О так называемом фиксируемом и мифитическом воздухе». Д. Блэк прославился своими опытами с «фиксируемым воздухом» — углекислым газом. Он обнаружил, что после фиксации углекислоты (связывания ее щелочью) остается еще какой-то «не фиксируемый воздух», который был назван «мифитическим» — испорченным — за то, что не поддер-

живал горения и дыхания. Исследование этого «воздуха» Д. Блэк и предложил Д. Резерфорду в качестве диссертационной работы. Примерно в то же время азот был получен К. Шееле, Дж. Пристли и Г. Кавендишем, причем последний, как следовало из его лабораторных записей, изучал этот газ раньше Д. Резерфорда, но не спешил с публикацией результатов своих трудов.

Общепринятой датой открытия **фосфора** считается 1669 г., когда Х. Бранд (Германия) при прокаливании с песком сухого остатка от выпаривания мочи и последующей перегонкой без доступа воздуха получил светящееся в темноте желтое вещество, названное сначала холодным огнем (*kalttes Feuer*), а позднее фосфором (от греч. *phosphoros* — *фосфóрос* — светоносный). С древних времен фосфóрами называли все вещества, способные испускать свет в темноте.

В 1682 г. Х. Бранд опубликовал результаты своих исследований. Сейчас он справедливо считается первооткрывателем элемента Z 15. Фосфор явился первым элементом, открытие которого документально зафиксировано, а имя его первооткрывателя известно.

Точная дата открытия **мышьяка** не установлена. Известен мышьяк с глубокой древности. Предположительно он впервые был выделен около 1250 г. алхимиком Альбертом Великим. Кроме того, получение свободного металлического мышьяка приписывают немецкому алхимику А. фон Больштедту и относят также примерно к 1250 г. Греческие и арабские алхимики бесспорно получали мышьяк и раньше (нагреванием As_2O_3 с органическими веществами). Название *arsenikon* встречается уже у Аристотеля; оно произведено от греч. *arsen* — сильный, мужественный и служило для обозначения соединений мышьяка (по их сильному воздействию на организм). Официально элемент *арсеникум* был открыт К. В. Шееле в 1775 г. Русское название мышьяк, как полагают, произошло от слова «мышь» (по применению препаратов мышьяка для истребления мышей и крыс).

Сурьма известна с глубокой древности. В странах Востока она употреблялась примерно за 3000 лет до н.э. для изготовления сосудов. В Древнем Египте уже в XIX в. до н.э. порошок сурьмяного блеска (природный Sb_2S_3) применялся для чернения бровей. В Древней Греции он был известен как *stibi*, отсюда возникло латинское название элемента *stibium* (*стибийум*). В XII–XIV вв. н.э. появилось название

antimonium. Подробное описание свойств и способов получения сурьмы и ее соединений впервые дано алхимиком Василием Валентином (Германия) в 1604 г.

В 1789 г. А. Л. Лавуазье включил сурьму в список химических элементов под названием *antimoine* (современное англ. *antimony*, исп. и итал. *antimonio*, нем. *Antimon*). Антимонатами ныне называют соли кислородных кислот сурьмы (Sb^{+5} стибium(V)), а антимином (стибиллом) SbO^+ — катион, образующийся при гидролизе солей Sb(III) . Русское слово сурьма произошло от турецкого *surme*; им обозначался порошок свинцового блеска PbS , также служивший для чернения бровей (по другим данным, сурьма — от персидского *сурме* — металл).

Первые сведения о металлическом **висмуте**, его добыче и переработке встречаются в трудах крупнейшего металлурга и минералога Средневековья Георгия Агриколы, датированных 1529 г. Долгое время его считали разновидностью олова, свинца или сурьмы. Представление же о висмуте как о самостоятельном химическом элементе сложилось только в XVIII в. В металлическом виде висмут был выделен в 1793 г. И. Поттом.

Происхождение названия этого элемента трактуют по-разному. Одни исследователи склонны считать его производным от древнегерманского *Wismuth* (белый металл), другие — от немецких *Wiese* (луг) и *muten* (разрабатывать рудник), поскольку в Саксонии висмут добывали на лугах округа Шнееберг. Есть еще одна версия, согласно которой название элемента произошло от арабского *би усмид*, что означает обладатель свойств сурьмы. Висмут действительно имеет очень похожие свойства.

Символ элемента $Z\ 83\ \text{Bi}$ был введен в химическую номенклатуру в 1819 г. шведским химиком Й. Я. Берцелиусом.

Основные физико-химические свойства элементов группы 15 Периодической системы приведены в табл. 25.1.

Таблица 25.1

Некоторые важнейшие физико-химические характеристики элементов группы 15

Элемент	${}^7\text{N}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{33}\text{As}$	${}^{51}\text{Sb}$	${}^{83}\text{Bi}$
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$

Окончание табл. 25.1

Элемент	${}^7\text{N}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{33}\text{As}$	${}^{51}\text{Sb}$	${}^{83}\text{Bi}$
Радиусы атомов и ионов, нм					
Э^0	0,071	0,11	0,14	0,161	0,188
Э^{3-}	0,146	0,212	0,222	0,245	—
Э^{3+}	0,016	0,044	0,058	0,076	0,103
Э^{5+}	0,01—0,013 (КЧ 3 и 6)	0,017— 0,038 (КЧ 4 и 6)	0,033— 0,046 (КЧ 4 и 6)	0,060 (КЧ 4)	0,076— 0,096 (КЧ 6 и 8)
Потенциалы ионизации, эВ					
I_1	14,53	10,49	9,78	8,62	7,29
I_2	29,60	19,72	18,63	16,54	16,69
I_3	47,45	30,18	28,35	25,30	25,56
I_4	77,47	51,37	50,13	44,20	45,30
I_5	97,89	65,02	62,63	56,00	56,00
Электроотрицательность по Полингу	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}^0}$, В	1,44 (HNO_2/N_2)	0,50 ($\text{H}_3\text{PO}_3/\text{P}$)	0,234 (HAsO_2/As)	0,20 (Sb^{3+}/Sb) 0,212 (SbO^+/Sb)	0,32 (BiO^+/Bi)
Температура плавления, °C	–210	44,2 (бел.) 593 (кр.)	817 (под давл.)	630	271,3
Температура кипения, °C	–195,8	287 (бел.)	—	1635	1560
Плотность, г/см ³	0,0012	1,82 (бел.) 2,34 (кр.)	5,73 (сер.) 4,90 (чер.)	6,62	9,8
Степень окисления *	–3; (–2); (–1); 0; +1; +2; +3; +4; +5	–3; (–2); (–1); 0; (+1); +3; +5	–3; 0; +3; +5	(–3); 0; +3; (+4); +5	(–3); 0; +3; (+5)

* В скобках приведены нестабильные степени окисления.

Как видно из табл. 25.1, сверху вниз по группе 15 по мере увеличения главного квантового числа n увеличиваются размеры атомов и ионов элементов, возрастает заряд ядра,

уменьшается электроотрицательность. Атомы первых двух элементов, вступая в химические реакции, образуют ковалентные связи. Сурьма и висмут образуют в большой степени ионные гетероатомные соединения, где они присутствуют в роли катионов. В ряду элементов N — Bi снижается устойчивость соединений в степенях окисления -3 и $+5$. Если для атома азота устойчива высшая степень окисления $+5$, то для атома висмута — $+3$, что можно объяснить инертностью электронной пары $6s^2$ висмута под оболочками $4d$ -, $4f$ - и $5d$ -электронов (10, 14 и 10 электронов).

Молекулы азота имеют тройную связь (одна σ - и две π -связи) Их можно представить следующим образом: $N \equiv N$ (почти аналогично CO). При обычных условиях азот — газ без цвета и без запаха.

Хотя фосфор является аналогом азота, физические и химические свойства этих элементов сильно отличаются. В твердом состоянии N, P, As, и Sb существуют во многих модификациях. В подгруппу мышьяка выделяют три элемента: As, Sb, Bi. Растворимые производные всех трех элементов очень ядовиты. Выделение As, Sb и Bi в подгруппу мышьяка связывают с тем, что s - и p -валентным электронам предшествует 18-электронная оболочка, а у висмута перед 18-электронной оболочкой находится 32-электронная, что влияет на наружные электроны, образующие в соединениях полярные ковалентные и металлические связи (Bi). У элемента-неметалла мышьяка относительно большой размер атомов приводит к «рыхлости» электронной оболочки и увеличению способности к поляризации.

Размер атомного радиуса мышьяка приближает его к металлам. Он создает возможность большей поляризуемости атомов этого элемента. Размеры атомов Sb и Bi соответственно 0,161 и 0,188 нм (табл. 25.1), что близко к размерам атомов металлов (больше 0,16 нм) и определяет металлические свойства этих элементов. Металлические свойства Sb и Bi проявляются в связи с увеличением размеров атомов и уменьшением энергии связи валентных электронов с положительно заряженными ядрами атомов. Основной характер оксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$ увеличивается, а кислотный ослабевает с увеличением порядкового номера элемента.

Электроотрицательность атомов кислорода (3,5) очень высокая. Поэтому элементы этой группы в гетероатомных кислородсодержащих соединениях имеют положительные степени окисления.

Восстановительные свойства водородных соединений ЭН_3 усиливаются, а устойчивость гидридов уменьшается с увеличением порядкового номера элемента группы. Отрицательная степень окисления элементов в гидридах не может служить мерой их термодинамической стабильности.

Нахождение в природе

Азот — один из самых распространенных элементов на Земле, причем основная его масса (около $4 \cdot 10^{15}$ т) сосредоточена в свободном состоянии в атмосфере. В воздухе свободный азот (в виде молекул N_2) составляет 78,09% по объему и 75,6% по массе, не считая незначительных примесей его в виде аммиака и оксидов. Среднее содержание азота в литосфере $1,9 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Природные соединения азота — хлорид аммония NH_4Cl и различные нитраты. Крупные месторождения селитры (нитраты щелочных металлов натрия или калия) характерны для сухого пустынного климата (Чили, Средняя Азия). Долгое время селитры были главным поставщиком азота для промышленности (сейчас основное значение для связывания азота имеет промышленный синтез аммиака из водорода и азота воздуха). Небольшие количества связанного азота находятся в каменном угле (1–2,5%) и нефти (0,02–1,5%), а также в водах рек, морей и океанов. Азот накапливается в почвах (0,1%) и в живых организмах (0,3%).

В природе осуществляется круговорот азота, главную роль в котором играют микроорганизмы — нитрофицирующие, денитрофицирующие, азотфиксирующие и др. Однако в результате извлечения из почвы растениями огромного количества связанного азота (особенно при интенсивном земледелии) почвы оказываются обедненными азотом. Дефицит азота характерен для земледелия почти всех стран. Наблюдается дефицит азота и в животноводстве («белковое голодание»). На почвах, бедных доступным азотом, растения плохо развиваются. Азотные удобрения и белковая подкормка животных — важнейшие средства подъема сельского хозяйства. Хозяйственная деятельность человека нарушает круговорот азота. Сжигание топлива обогащает атмосферу азотом, а заводы, производящие удобрения, связывают азот воздуха. Транспортировка удобрений и продуктов сельского хозяйства перераспределяет азот на поверхности Земли.

Вне пределов Земли азот обнаружен в газовых туманностях, солнечной атмосфере, на Уране, Нептуне, в меж-

звездном пространстве и др. Азот — четвертый по распространенности элемент Солнечной системы (после водорода, гелия и кислорода).

Содержание **фосфора** в земной коре оценивается в $8 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Фосфор — одиннадцатый по распространенности элемент на Земле и входит в двадчатку наиболее распространенных элементов Солнечной системы. Элемент Z 15 обнаружен во многих типах метеоритов (каменных и каменно-железных) и на Луне. Например, в железных метеоритах содержание фосфора колеблется в диапазоне 0,02—0,94% по массе, а в различных образцах лунного грунта оно составляет 0,05—0,32% по массе. Несмотря на то что геологи классифицируют фосфор как элемент-примесь (в породах большей части земной коры его содержание составляет всего 0,1%), он является породообразующим, так как некоторые породы состоят почти полностью из фосфатных минералов. В свободном состоянии фосфор на земле не встречается и существует в литосфере в высшей степени окисления в виде ортофосфат-иона PO_4^{3-} . Известно более двухсот минералов, содержащих фосфор в значительных (более 1%) количествах. Фосфатные месторождения обычно подразделяются на три группы: апатитовые месторождения, осадочные фосфориты и месторождения гуано.

Апатиты — разновидность фосфоритов. Они могут быть как магматического, так и морского (осадочного) происхождения. Название это было дано группе минералов около двухсот лет назад (от греч. *apátan* — обманчивый) — изначально так называли минерал, который часто путали с аква-марином, аметистом или оливином. Апатитовые минералы представлены фторапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (промышленно наиболее значимый), гидроксиапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ и хлорапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, франколитом (разновидность карбонатапатита) $(\text{Ca}, \text{H}_2\text{O})_{10}(\text{F}, \text{OH})_2(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6$, вилькеитом $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4, \text{SiO}_4, \text{SO}_4)_6$, пироморфитом $\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_6$ и др. Наиболее крупные месторождения магматического апатита находятся в России, странах Южной Африки (щелочной комплекс Палабора), в Уганде и Бразилии. Крупнейшее в мире магматическое месторождение апатита — Хибинский массив нефелиновых сиенитов — залегает на Кольском полуострове в России. Он был открыт в 1926 г. группой ученых под руководством академика А. Е. Ферсмана.

Большая часть мировых запасов фосфора приходится на морские (осадочные) фосфориты и продукты их выветри-

вания. Предполагается, что они океанического происхождения. В прибрежных регионах пояса пассатов на протяжении долгого периода происходило отложение фосфатов вследствие различных органических и неорганических процессов. Концентрация фосфоритов в месторождении увеличивалась в результате медленной аккумуляции фосфатов из окружающей среды. Крупнейшими месторождениями осадочных фосфоритов владеют Марокко (70% от мировых запасов фосфатов), Западная Сахара, США, Китай, Тунис, Казахстан.

Гуано (исп. *guano*) — естественные отложения, образующиеся при разложении костей и экскрементов морских птиц. Залежи гуано иногда достигают 100 млн т. В конце XIX в. были открыты «Птичьи острова» в Перу, названные так из-за большого числа (около 20 млн) обитающих там морских птиц. В те времена перуанское правительство получало реальные доходы от продажи огромных количеств гуано в качестве удобрения. Крупнейшие месторождения гуано расположены вдоль побережий Африки, Южной Америки, Калифорнии, Сейшельских островов. Сильно разложившееся гуано состоит преимущественно из монетита CaHPO_4 и витлокита $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Мировая добыча в 2002 г. фосфатов составляла 135 млн т ежегодно. Крупнейшим в мире производителем фосфатов являются США (26% мировой добычи). Разработки ведутся во Флориде, Северной Каролине, Айдахо и Юте. Королевство Марокко (вместе с Западной Сахарой) — второй по величине производитель фосфатной руды (17,3%) и крупнейший экспортер. Фосфориты разрабатываются в трех районах: Курибге, Юссуфии и Бен-Герире. Основное месторождение (Khouigbga) находится в 120 км к югу от Касабланки. Общие запасы фосфоритов в Марокко составляют 64 млрд т, разведанные — 10 млрд т (60% разведанных в мире запасов). На третьем месте по добыче — Китай (16,7%), на четвертом — Россия (10,5%). Основным источником фосфорного сырья в России являются апатито-нефелиновые руды на Кольском полуострове. Сейчас в пределах Хибинского массива разведано десять месторождений, суммарные запасы которых составляют 3,6 млрд т, а в целом на Кольском полуострове запасы руды составляют около 20 млрд т. Учитывая, что за все прошедшее время было добыто неполных 1,5 млрд т, запасов апатита в России должно хватить еще на много лет.

Обычно промышленным считается такое месторождение, которое дает не менее 6000 т фосфатной породы с 1 га.

В открытых карьерах фосфат добывается скребковыми экскаваторами. Сначала удаляют наносы песков и пустая порода, а затем извлекают фосфатную руду. От карьеров до обогачительных фабрик руда может подаваться (на расстоянии в несколько км) по стальным трубам в виде водной пульпы.

В морской воде весь неорганический фосфор находится только в виде ортофосфат-аниона. Средняя концентрация фосфора в морской воде очень мала и составляет 0,07 мг/л. Общее океаническое количество фосфора оценивается в $9,8 \cdot 10^{10}$ т.

В атмосфере Земли фосфор отсутствует полностью.

Мышьяк — рассеянный элемент. Среднее содержание мышьяка в земной коре (кларк) $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. Он присутствует в большинстве изверженных пород. Поскольку соединения мышьяка летучи при высокой температуре, элемент не накапливается при магматических процессах. Он концентрируется, осаждаясь из горячих глубинных вод (вместе с S, Se, Sb, Fe, Co, Ni, Cu и другими элементами). При извержении вулканов мышьяк в виде летучих соединений попадает в атмосферу. Так как мышьяк многовалентен, на его миграцию оказывает большое влияние окислительно-восстановительная среда. В окислительных условиях земной поверхности образуются соли арсенаты (As^{5+}) и арсениты (As^{3+}). Это редкие минералы, встречающиеся только на участках месторождений мышьяка. Еще реже встречается самородный мышьяк и минералы As^{2+} . Из многочисленных минералов мышьяка (около 180) основное промышленное значение имеет лишь арсениопирит (мышьяковый колчедан) FeAsS . Довольно часто встречаются еще два природных соединения мышьяка с серой: оранжево-красный прозрачный реальгар As_4S_4 золотистый и лимонно-желтый аурипигмент As_2S_3 . В небольших концентрациях мышьяк часто содержится в свинцовых, медных и серебряных рудах.

В районах месторождений мышьяка и деятельности молодых вулканов почвы местами содержат до 1% мышьяка, с чем связаны болезни скота, гибель растительности. Накопление мышьяка особенно характерно для ландшафтов степей и пустынь, в почвах которых мышьяк малоподвижен. Во влажном климате мышьяк легко вымывается из почв.

В реках содержание мышьяка составляет в среднем $3 \cdot 10^{-7}\%$. Мышьяк, приносимый реками в океан, сравнительно быстро осаждается. Поэтому содержание мышьяка в глинах и сланцах составляет уже $6,6 \cdot 10^{-4}\%$. Осадочные

железные руды, железомарганцевые конкреции часто обогащены мышьяком.

Среднее содержание **сурьмы** в земной коре (кларк) составляет $5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В магме и биосфере сурьма рассеяна. Из горячих подземных вод она концентрируется в гидротермальных месторождениях. Известны не только собственно сурьмяные месторождения, но и сурьмяно-ртутные, сурьмяно-свинцовые, золото-сурьмяные, сурьмяно-вольфрамовые. Из 27 минералов сурьмы главное промышленное значение имеет антимонит (сурьмяный блеск, Sb_2S_3), а также брейтгаупмит NiSb и так называемые блеклые руды: $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SbS}_3$. Иногда встречается самородная сурьма. Мировые запасы сурьмы, оцениваемые в 6 млн т, сосредоточены главным образом в Китае (52% мировых запасов), а также в Мексике и Боливии. Благодаря родству с серой сурьма в виде примеси часто встречается в сульфидах мышьяка, висмута, никеля, свинца, ртути, серебра и других элементов.

Содержание **висмута** в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Он считается очень редким элементом. В природе висмут встречается в виде многочисленных минералов, из которых основные — висмутин (висмутовый блеск) Bi_2S_3 , висмут самородный Bi , бисмит (висмутовая охра) Bi_2O_3 , козалит $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, бисмутин $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$ и др. В большем количестве, но в малых концентрациях висмут находится как изоморфная примесь в свинцово-цинковых, медных, молибденово-кобальтовых и олово-вольфрамовых рудах. Около 90% мирового потребления производится за счет попутного извлечения висмута при переработке полиметаллических руд.

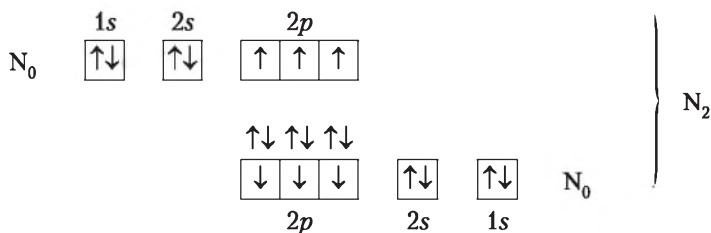
Простые вещества. Получение

Азот (элемент Z 7, N) — в обычных условиях газ без цвета и запаха. В жидком состоянии имеет $T_{\text{пл}} = -210^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = -195,8^\circ\text{C}$. Критическая температура азота равна $-147,8^\circ\text{C}$, а критическое давление 3,35 МПа. Поэтому простым сжатием газа при обычной температуре его нельзя превратить в жидкое состояние. Жидкий азот хранят в специальных баллонах под давлением или в сосудах Дьюара. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%). Из искусственных радиоактивных изотопов азота с массовыми числами 12—18 а.е.м. наибольший период полураспада имеет радионуклид ^{13}N ($T_{1/2} = 10,08$ мин), остальные весьма короткоживущие.

В верхних слоях атмосферы под действием нейтронов космического излучения ^{14}N превращается в радиоактивный нуклид углерода ^{14}C . Этот процесс используют и в ядерных реакциях для получения радионуклида ^{14}C .

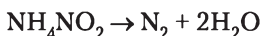
Внешняя электронная оболочка атома азота состоит из пяти электронов (одной неподеленной пары и трех неспаренных) — электронная конфигурация $2s^2 2p^3$. Чаще всего азот в соединениях трехвалентен за счет неспаренных электронов (как в аммиаке NH_3). Наличие неподеленной пары электронов может приводить к образованию еще одной ковалентной связи, и азот становится четырехвалентным (как в ионе аммония NH_4^+). Степени окисления атома азота меняются от +5 (в N_2O_5) до -3 (в NH_3). В обычных условиях в свободном состоянии азот образует молекулу N_2 , где атомы N связаны тремя ковалентными связями. Энергия связи $\text{N} \equiv \text{N}$ равна 945,5 кДж/мол, что по величине эквивалентно почти шести простым связям $\text{N} - \text{N}$ (167 кДж/моль). Именно поэтому линейные цепочки типа $\text{N} - \text{N} - \text{N}$ неустойчивы (азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ взрывоопасен).

С позиций МВС шесть неспаренных электронов $2p$ -подуровня двух атомов азота образуют три электронных дублета, т.е. три связи, из которых одна σ -связь и две π -связи:



Все связи в молекуле N_2 ковалентные, и они неполярны из-за симметричного строения молекулы. Молекула азота очень устойчива. Даже при температуре около 3300°C степень диссоциации молекул азота составляет лишь около 0,1%. Азот плохо растворим в воде (в полярной жидкости): 2,35 объема азота растворяются в 100 объемах воды. Слабое межмолекулярное взаимодействие проявляется в очень низких температурах плавления и кипения. Азот не поддерживает горение органических веществ и дыхание живых организмов.

В лаборатории азот легко может быть получен при нагревании концентрированного раствора нитрита аммония или разложением дихромата аммония:



Получают азот в многотоннажном производстве посредством сжижения воздуха с последующим процессом его перегонки в ректификационных колоннах. Отделение азота от кислорода основано на том, что азот закипает при температуре на $12,8^\circ\text{C}$ (при нормальном давлении) ниже температуры кипения кислорода. Экономичный способ охлаждения воздуха до таких низких температур был разработан в конце 30-х гг. XX в. академиком П. Л. Капицей.

Фосфор (элемент Z 15, P) — неметалл. Природный фосфор состоит из одного стабильного изотопа ^{31}P . Получено шесть искусственных радиоактивных изотопов: ^{28}P ($T_{1/2} = 6,27$ с), ^{29}P ($T_{1/2} = 4,45$ с); ^{30}P ($T_{1/2} = 2,55$ мин), ^{31}P ($T_{1/2} = 14,22$ сут.), ^{32}P ($T_{1/2} = 25$ сут.), ^{33}P ($T_{1/2} = 12,5$ с).

Элементарный фосфор существует в виде нескольких аллотропических модификаций, главные из которых — белая, красная и черная. **Белый фосфор** — воскообразное прозрачное вещество с характерным запахом, образуется при конденсации паров фосфора. Белый фосфор в присутствии примесей (следов красного фосфора, мышьяка, железа и т.п.) окрашен в желтый цвет, поэтому товарный белый фосфор называется желтым. Существуют α - и β -формы белого фосфора. α -Модификация представляет собой кристаллы кубической системы с плотностью $1,828$ г/см³. По электрическим свойствам белый фосфор близок к диэлектрикам: ширина запрещенной зоны около $2,1$ эВ. α -Форма белого фосфора хорошо растворяется в сероуглероде, хуже в жидком аммиаке, бензоле, тетрахлориде углерода и др. При температуре $76,9^\circ\text{C}$ и давлении $0,1$ МН/м² α -форма переходит в низкотемпературную β -форму с плотностью $1,88$ г/см³. С повышением давления до 1200 МН/м² переход происходит при $64,5^\circ\text{C}$. β -Форма — это кристаллы с двойным лучепреломлением, их структура окончательно не установлена. Белый фосфор ядовит. На воздухе при температуре около 40°C самовоспламеняется, поэтому его следует хранить под водой (растворимость в воде при 25°C $3,3 \cdot 10^{-4}\%$). Нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при 250 — 300°C в течение нескольких часов получают **красный фос-**

фор. Переход экзотермичен, ускоряется ультрафиолетовыми лучами, а также примесями (йод, натрий, селен). Обычный товарный красный фосфор практически полностью аморфен; имеет цвет от темно-коричневого до фиолетового. При длительном нагревании, необратимо может переходить в одну из кристаллических форм (триклинную, кубическую и др.) с различными свойствами: плотностью от 2,0 до 2,4 г/см³. Красный фосфор на воздухе не самовоспламеняется вплоть до температуры 240–250°C, но самовоспламеняется при трении или ударе. Он нерастворим в воде, а также в бензоле, сероуглероде и др. При температуре возгонки красный фосфор превращается в пар, при охлаждении которого образуется, в основном, белый фосфор.

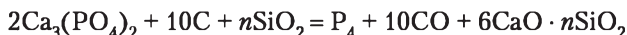
При нагревании белого фосфора до 200–220°C под давлением $(1,2–1,7) \cdot 10^3$ МН/м² образуется **черный фосфор**. Это превращение можно осуществить без давления, но в присутствии ртути и небольшого количества кристаллов черного фосфора (затравки) при 370°C в течение 8 сут. Черный фосфор представляет собой кристаллы ромбической структуры, решетка построена из волокнистых слоев с характерным для фосфора пирамидальным расположением атомов с плотностью 2,69 г/см³. По внешнему виду черный фосфор похож на графит. Он является полупроводником: ширина запрещенной зоны 0,33 эВ при 25°C. При нагревании до 560–580°C под давлением собственных паров черный фосфор превращается в красный фосфор. Черный фосфор малоактивен, с трудом воспламеняется при поджигании, поэтому его можно безопасно подвергать механической обработке на воздухе.

При $8,3 \cdot 10^{10}$ Па черный фосфор переходит в новую, более плотную и инертную металлическую фазу с плотностью 3,56 г/см³, а при дальнейшем повышении давления до $1,25 \cdot 10^{11}$ Па — еще более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решетку, при этом его плотность возрастает до 3,83 г/см³. Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.

Атомы фосфора объединяются в двухатомные (P₂), четырехатомные (P₄) и полимерные молекулы (P₄)_n. Наиболее стабильны при нормальных условиях полимерные молекулы, содержащие длинные цепи связанных между собой P₄-тетраэдров. В жидком, твердом виде (белый фосфор) и в парах ниже 800°C фосфор состоит из молекул P₄. При температуре выше 800°C молекулы P₄ диссоциируют на P₂, которые распадаются на атомы при температуре

свыше 2000°C. Только белый фосфор состоит из молекул P_4 , все остальные модификации полимерны.

Производство элементарного фосфора осуществляется электротермическим восстановлением его из природных фосфатов (апатитов или фосфоритов) при 1400–1600°C коксом в присутствии кремнезема (кварцевого песка):



Предварительно измельченная и обогащенная фосфорсодержащая руда смешивается в заданных соотношениях с кремнеземом и коксом и загружается в электропечь. Кремнезем необходим для снижения температуры реакции, а также для увеличения ее скорости за счет связывания выделяющегося в процессе восстановления оксида кальция в силикат кальция, который непрерывно удаляется в виде расплавленного шлака. В шлак переходят и силикаты и оксиды алюминия, магния, железа и другие примеси, а также феррофосфор (Fe_2P , FeP , Fe_3P), образующийся при взаимодействии части восстановленного железа с фосфором. Феррофосфор, а также растворенные в нем небольшие количества фосфидов марганца и других металлов по мере накопления удаляются из электропечи с целью последующего использования при производстве специальных сталей.

Пары фосфора выходят из электропечи вместе с газообразными побочными продуктами и летучими примесями (CO , SiF_4 , PH_3 , пары воды, продукты пиролиза органических примесей шихты и др.) при температуре 250–350°C. После очистки от пыли содержащие фосфор газы направляют в конденсационные установки, в которых при температуре не ниже 50°C собирают под водой жидкий технический белый фосфор.

Разрабатываются методы получения фосфора с применением газообразных восстановителей, плазменных реакторов с целью интенсификации производства за счет повышения температур до 2500–3000°C, т.е. выше температур диссоциации природных фосфатов и газов-восстановителей (например, метана), используемого в качестве транспортирующего газа в низкотемпературной плазме.

Мышьяк (элемент Z 33, As) имеет кристаллы серо-стального цвета. Элемент состоит из одного устойчивого изотопа ^{75}As . Искусственно получены более десяти его радиоактивных изотопов с массовыми числами от 70 до 81 а.е.м. с периодами полураспада от нескольких минут до нескольких месяцев.

Мышьяк имеет несколько аллотропических модификаций. При обычных условиях наиболее устойчив так называемый металлический или **серый мышьяк** (α -As) — серо-стальная хрупкая кристаллическая масса; в свежем изломе имеет металлический блеск, на воздухе быстро тускнеет, так как покрывается тонкой пленкой As_2O_3 . Кристаллическая решетка серого мышьяка ромбоэдрическая, слоистая. Плотность $5,72 \text{ г/см}^3$ (при 20°C). Мышьяк диамагнитен. Под атмосферным давлением мышьяк возгоняется при 615°C не плавясь, так как тройная точка α -As лежит при 816°C и давлении 36 атм. До 800°C мышьяк в парообразном состоянии состоит из молекул As_4 , выше 1700°C — только из димерных молекул As_2 . При конденсации пара мышьяка на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется **желтый мышьяк** в виде прозрачных и мягких, как воск, кристаллов, плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$, похожих по свойствам на белый фосфор. При действии света или при слабом нагревании он переходит в серый мышьяк. Известны также стекловидно-аморфные модификации: **черный мышьяк** и **бурый мышьяк**, которые при нагревании выше 270°C превращаются в серый мышьяк.

В промышленности мышьяк получают при нагревании мышьякового колчедана:



или (реже) восстановлением мышьяковистого ангидрида As_2O_3 углем. Оба процесса ведут в ретортах из огнеупорной глины, соединенных с приемником для конденсации паров мышьяка. Мышьяковистый ангидрид получают окислительным обжигом мышьяковых руд или как побочный продукт обжига полиметаллических руд, почти всегда содержащих мышьяк. При окислительном обжиге образуются пары As_2O_3 , которые конденсируются в уловительных камерах. Сырой As_2O_3 очищают возгонкой при 500 – 600°C . Очищенный As_2O_3 служит сырьем в производстве мышьяка и его препаратов.

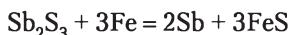
Сурьма (элемент Z 51, Sb) — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. В природе известны два стабильных изотопа ^{121}Sb (57,25%) и ^{123}Sb (42,75%). Из искусственно полученных радиоактивных изотопов с массовыми числами 103–139 а.е.м. важнейшие: ^{122}Sb ($T_{1/2} = 2,8 \text{ сут.}$), ^{124}Sb ($T_{1/2} = 60,2 \text{ сут.}$) и ^{125}Sb ($T_{1/2} = 2 \text{ года}$).

Сурьма известна в кристаллической и трех аморфных формах (взрывчатая, черная и желтая). **Взрывчатая сурьма** (плотность $5,64$ – $5,97 \text{ г/см}^3$) взрывается при любом

соприкосновении. Образуется при электролизе раствора SbCl_3 . **Черная** (плотность $5,3 \text{ г/см}^3$) образуется при быстром охлаждении паров сурьмы. **Желтая сурьма** получается при пропускании кислорода в сжиженный гидрид сурьмы (стибин) SbH_3 . Желтая и черная сурьма неустойчивы. При пониженных температурах они переходят в обыкновенную сурьму. Наиболее устойчивая **кристаллическая сурьма** кристаллизуется в тригональной системе с плотностью $6,61\text{--}6,73 \text{ г/см}^3$. Сурьма диамагнитна. В отличие от большинства металлов, сурьма хрупкая и легко раскалывается по плоскостям спайности, истирается в порошок и не поддается ковке (иногда ее относят к полуметаллам). Механические свойства зависят от чистоты вещества.

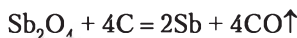
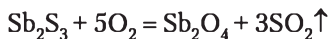
Сурьму получают пирометаллургической и гидрометаллургической переработкой концентратов или руды, содержащей 20–60% Sb.

К пирометаллургическим методам относятся осадительная и восстановительная плавки. Сырьем для осадительной плавки служат сульфидные концентраты. Процесс основан на вытеснении сурьмы из ее сульфида железом:



Железо вводится в шихту в виде так называемого скрапа. Плавку ведут в отражательных или в коротких вращающихся барабанных печах при $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$. Извлечение сурьмы в черновой металл составляет более 90%.

Восстановительная плавка сурьмы основана на восстановлении ее оксидов до металла древесным углем или каменноугольной пылью и ошлаковании пустой породы. Восстановительной плавке предшествует окислительный обжиг при 550°C с избытком воздуха. Огарок содержит нелетучий оксид сурьмы. Как для осадительной, так и для восстановительной плавки возможно применение электропечей.



Гидрометаллургический способ получения сурьмы состоит из двух стадий: обработки сырья щелочным сульфидным раствором с переводом сурьмы в раствор в виде солей сурьмяных кислот и сульфосолей и выделения сурьмы электролизом.

Черновая сурьма в зависимости от состава сырья и способа ее получения содержит от 1,5 до 15% примесей: Fe, As,

S и др. Для получения чистой сурьмы применяют пирометаллургическое или электролитическое рафинирование. При пирометаллургическом рафинировании примеси железа и меди удаляют в виде сернистых соединений, вводя в расплав сурьмы антимонит Sb_2S_3 , после чего удаляют мышьяк (в виде арсената натрия) и серу при продувке воздуха. При электролитическом рафинировании с растворимым анодом черновую сурьму очищают от железа, меди и других металлов, остающихся в электролите (Cu, Ag, Au остаются в шламе). Электролитом служит раствор, состоящий из SbF_3 , H_2SO_4 и HF. Содержание примесей в рафинированной сурьме не превышает 0,5–0,8%. Для получения сурьмы высокой степени чистоты применяют зонную плавку в атмосфере инертного газа или получают сурьму из предварительно очищенных соединений — оксида(III) или трихлорида сурьмы.

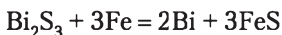
Висмут (элемент Z 83, Bi) — это серебристо-серый металл с розоватым оттенком, хрупкий, легкоплавкий, плотность при 20°C — 9,80 г/см³ (что позволяет отнести его к тяжелым металлам). Висмут не имеет стабильных изотопов. Его единственный природный изотоп ^{209}Bi имеет период полураспада более $2 \cdot 10^{18}$ лет. Это примерно в полмиллиарда раз больше возраста нашей планеты. Кроме висмута-209, известны еще 19 радиоактивных изотопов элемента Z 83. Все они короткоживущие: периоды полураспада не превышают нескольких суток. Тринадцать изотопов висмута с массовыми числами от 197 до 208 а.е.м. и самый тяжелый ^{215}Bi получены искусственным путем, остальные — ^{210}Bi , ^{211}Bi , ^{212}Bi , ^{213}Bi и ^{214}Bi с периодами полураспада от 2 мин до 5 сут. образуются в природе в результате радиоактивного распада ядер урана, тория, актиния и нептуния.

Спектроскопически обнаружено, что пары висмута при его нагревании выше температуры кипения ($T_{кип} = 1574^\circ C$) имеют двухатомные молекулы Bi_2 и отдельно атомы Bi.

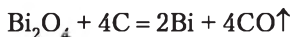
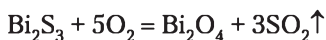
Основное количество висмута добывается попутно при огневом рафинировании черного свинца. Пирометаллургический способ основан на способности висмута образовывать тугоплавкие интерметаллические соединения с K, Na, Mg и Ca. В расплавленный свинец добавляя вышеприведенные металлы и образовавшиеся твердые соединения их с висмутом отделяют от расплава. Значительное количество висмута извлекают из шламов электролитического рафинирования свинца в кремнефтористоводородном растворе,

а также из пылей и шламов медного производства. Содержащие висмут шламы сплавляют под щелочными шлаками. Полученный черновой металл содержит примеси As, Sb, Cu, Pb, Zn, Se, Te, Ag и некоторых других элементов.

Выплавка висмута из собственных руд производится в небольшом масштабе. Сульфидные руды перерабатывают осадительной плавкой с железным скрапом:



Из окисленных руд висмут восстанавливают углем в присутствии кислорода под слоем легкоплавкого флюса:

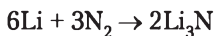


Для грубой очистки чернового висмута применяются в зависимости от состава примесей различные методы: зейгерование, окислительное рафинирование под щелочными флюсами, сплавление с серой и др. Наиболее трудноотделяемая примесь свинца удаляется (до 0,01%) продуванием через расплавленный металл хлора. Товарный висмут содержит 99,9–99,98% основного металла. Висмут высокой степени чистоты получают зонной перекристаллизацией в кварцевых лодочках в атмосфере инертного газа.

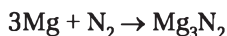
Висмут в достаточной степени редкий металл, его мировая добыча и потребление едва превышают 6000 т/год (от 5800 до 6400 т/год).

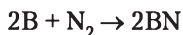
Простые вещества. Химические свойства

Азот. Вследствие большой прочности молекулы азота для ее разрушения требуется затрата большого количества энергии. Поэтому азот будет реагировать только с теми реагентами, которые при образовании связи с ним выделяют энергию, достаточную для разрыва тройной связи $\text{N} \equiv \text{N}$. При обычных условиях азот реагирует только с литием, образуя нитрид лития:

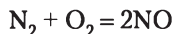


При нагревании до сравнительно невысоких температур он реагирует с некоторыми другими активными металлами (например, с кальцием, магнием) и неметаллами, также образуя **нитриды**:





С большинством других элементов азот реагирует при высокой температуре и в присутствии катализаторов. Хорошо изучены соединения азота с кислородом — оксиды: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 . Из них при непосредственном взаимодействии элементов ($4000^\circ C$) образуется оксид азота(II) NO :



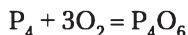
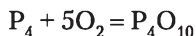
который при охлаждении легко окисляется далее до оксида азота(IV) NO_2 .

В воздухе **оксиды азота** образуются при атмосферных разрядах. Их можно получить действием ионизирующих излучений на смесь азота с кислородом. С водородом азот соединяется только при высокой температуре и в присутствии катализаторов, образуя аммиак NH_3 . Кроме аммиака, известны и другие многочисленные соединения азота с водородом, например гидразин $H_2N - NH_2$, диимид $NN = NH$, азотистоводородная кислота HN_3 , октазон N_8H_{14} и др. Большинство соединений азота с водородом выделено только в виде органических производных. С галогенами азот непосредственно не взаимодействует, поэтому все галогениды азота получают только косвенным путем, например трифторид азота NF_3 при взаимодействии фтора с аммиаком. Как правило, галогениды азота — малостойкие соединения (за исключением NF_3). Более устойчивы оксигалогениды азота — NOF , $NOCl$, $NOBr$, NO_2F и NO_2Cl . С серой также не происходит непосредственного взаимодействия азота. Азотистая сера N_4S_4 получается в результате реакции жидкой серы с аммиаком. При взаимодействии раскаленного кокса с азотом образуется дициан $(CN)_2$. Нагреванием азота с ацетиленом C_2H_2 до $1500^\circ C$ может быть получен цианистый водород HCN . Взаимодействие азота с металлами при высоких температурах приводит к образованию нитридов (например, Mg_3N_2).

При действии на молекулярный азот электрических разрядов или при разложении нитридов элементов B , Ti , Mg и Ca в воздухе может образоваться активный азот, представляющий собой смесь молекул и атомов азота, обладающих повышенным запасом энергии. В отличие от молекулярного, активный азот весьма энергично взаимодействует с кислородом, водородом, парами серы, фосфором и некоторыми металлами.

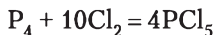
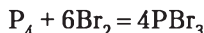
Фосфор. Подобно азоту, фосфор в соединениях, главным образом, ковалентен. Ионных соединений, подобных фосфидам Na_3P , Ca_3P_2 , очень мало. В отличие от азота, фосфор обладает свободными $3d$ -орбиталями с довольно низкими энергиями, что приводит к возможности увеличения координационного числа и образованию донорно-акцепторных ковалентных связей.

Фосфор химически активен, наибольшей активностью обладает белый фосфор, состоящий из молекул P_4 ; красный и черный фосфор в химических реакциях гораздо пассивнее. Уже при комнатной температуре мелкодисперсный белый фосфор самовоспламеняется. Окисление белого фосфора происходит по механизму цепных реакций и обычно сопровождается хемилюминесценцией. При горении фосфора в избытке кислорода образуется оксид фосфора(V) P_4O_{10} (или P_2O_5), при недостатке кислорода — в основном оксид фосфора(III) P_4O_6 (или P_2O_3):



Белый фосфор воспламеняется даже под водой под воздействием струи газообразного кислорода. Спектроскопически доказано существование молекул в парах: P_4O_7 , P_4O_8 , P_2O_6 , PO и других оксидов фосфора.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества тепла и с образованием **тригалогенидов** (PHal_3 , где Hal — галоген), **пентагалогенидов** (PHal_5) и оксигалогенидов (например, POHal_3):

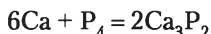


При сплавлении фосфора с серой ниже 100°C образуются твердые растворы на основе фосфора и серы, а выше 100°C происходит экзотермическая реакция образования кристаллических сульфидов P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} , из которых только P_4S_5 при нагревании выше 200°C разлагается на P_4S_3 и P_4S_7 , а остальные плавятся без разложения. Известны оксисульфиды фосфора: $\text{P}_2\text{O}_3\text{S}_2$, $\text{P}_2\text{O}_3\text{S}_3$, $\text{P}_4\text{O}_4\text{S}_3$ и $\text{P}_6\text{O}_{10}\text{S}_5$. Фосфор по сравнению с азотом менее способен к образованию соединений с водородом. Фосфористый водород фосфин PH_3 (сильный яд; более сильный восстановитель, чем аммиак; загорается в кислороде) и гидрид фосфора P_2H_4 (самовоз-

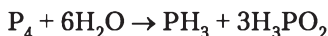
гораются на воздухе) могут быть получены только косвенным путем (например: $P_4 + KOH + H_2O \rightarrow PH_3 + \dots$). Из соединений фосфора с азотом известны нитриды PN , P_2N_3 , P_3N_5 — твердые, химически устойчивые вещества, полученные при пропускании азота с парами фосфора через электрическую дугу. Полимерные фосфонитрилгалогениды (например, полифосфонитрилхлорид $(PNHAl_2)_n$) синтезируют взаимодействием пентагалогенидов с аммиаком в различных условиях. Известны имидофосфаты — соединения, как правило, полимерные, содержащие наряду со связями $P-O-P$ связи $P-NH-P$.

При температурах выше $2000^\circ C$ фосфор реагирует с углеродом с образованием карбида PC_3 — вещества, не растворяющегося в обычных растворителях и не взаимодействующего ни с кислотами, ни со щелочами.

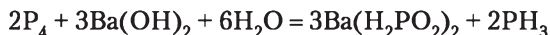
Так же как и азот, фосфор реагирует при нагревании с металлами, образуя фосфиды:



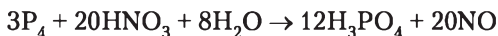
При взаимодействии с водой фосфор диспропорционирует с образованием фосфина и фосфорноватистой кислоты (H_3PO_2):



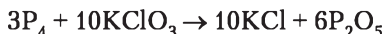
Только белый фосфор реагирует с горячими растворами щелочей, образуя фосфин и гипофосфиты, например $Ba(H_2PO_2)_2$:



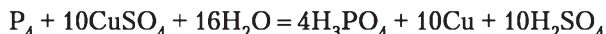
Сильные окислители превращают фосфор в фосфорную кислоту:



Реакция окисления также происходит при поджигании спичек, в качестве окислителя выступает бертолетова соль:

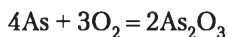


Белый фосфор довольно сильный восстановитель — вытесняет медь, свинец, ртуть и серебро из растворов их солей:

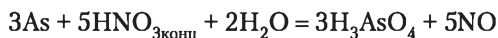


Фосфор образует многочисленные фосфорорганические соединения.

Мышьяк по виду напоминает металл, но все же, скорее, является неметаллом: не образует солей, например, с серной кислотой, но сам является кислотообразующим элементом. Поэтому этот элемент часто называют *полуметаллом*. Серый мышьяк значительно менее активен химически, чем фосфор. В сухом воздухе мышьяк устойчив, но во влажном тускнеет и покрывается черным оксидом. При нагревании на воздухе выше 400°C мышьяк горит, образуя мышьяковистый ангидрид As_2O_3 :

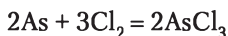


Чистый мышьяк достаточно инертен; вода, щелочи и кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на него не действуют. Разбавленная азотная кислота окисляет его до ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3 , а концентрированная — до ортомышьяковой H_3AsO_4 :



При сплавлении со щелочами образуются арсин AsH_3 и арсенаты(III). Арсин также образуется при нагревании мышьяка и водорода.

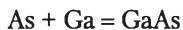
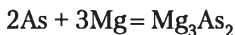
С **галогенами** мышьяк соединяется непосредственно:



При обычных условиях AsF_5 — газ; AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 — бесцветные легко летучие жидкости; AsI_3 и As_2I_4 — красные кристаллы.

При нагревании мышьяка с серой получены **сульфиды**: оранжево-красный As_4S_4 и лимонно-желтый As_2S_3 . Бледно-желтый сульфид As_2S_5 получают косвенным образом пропуская H_2S в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты H_3AsO_4 или ее солей. Все сульфиды мышьяка нерастворимы в воде и разбавленных кислотах.

При сплавлении с металлами мышьяк по большей части образует **арсениды**.

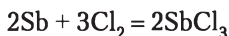
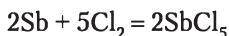


Арсенид галлия GaAs служит одним из основных веществ для полупроводниковой отрасли промышленности. Соединение GaAs имеет алмазоподобную структуру, в которой

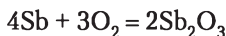
атомы галлия электронодефицитны, а атомы мышьяка As как неметалла электронодонорны.

Мышьяк образует множество мышьякоорганических соединений, например тетраметилдиарсин $(\text{CH}_3)_2\text{As} - \text{As}(\text{CH}_3)_2$.

Сурьма проявляет в сравнении с мышьяком более выраженные металлические свойства. В химическом отношении сурьма малоактивна. На воздухе не окисляется вплоть до температуры плавления. С азотом и водородом не реагирует. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме. Металл активно взаимодействует с хлором и другими галогенами, образуя **галогениды сурьмы**:

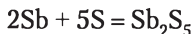
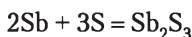


С кислородом взаимодействует при температуре выше 630°C с образованием триоксида сурьмы или сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 :

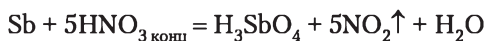
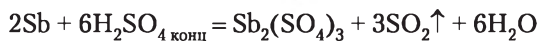


Оксид сурьмы(V) или **сурьмяный ангидрид**, или **пентаоксид** Sb_2O_5 образуется при окислении металлической сурьмы или соединений Sb^{III} кислородом в определенных условиях.

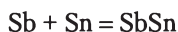
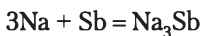
При сплавлении с серой получают **сульфиды сурьмы**:



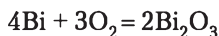
Сурьма также аналогично взаимодействует с фосфором и мышьяком. Она устойчива по отношению к воде и к разбавленным кислотам. Концентрированные хлороводородная (соляная) и серная кислоты медленно растворяют сурьму с образованием хлорида SbCl_3 и сульфата сурьмы $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; концентрированная азотная кислота окисляет сурьму до высшего оксида, образующегося в виде гидратированного соединения $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$:



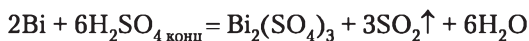
Сурьма соединяется с металлами, образуя **антимониды**:



Висмут в сухом воздухе устойчив, во влажном наблюдается его поверхностное окисление. При нагревании выше температуры 1000°C он сгорает голубоватым пламенем с образованием **оксида** Bi_2O_3 :



Висмут не растворим в воде. В ряду напряжений он стоит между водородом и медью, поэтому в разбавленной серной и хлороводородной (соляной) кислотах не растворяется; растворение в концентрированных серной и азотной кислотах идет с выделением SO_2 и соответствующих оксидов азота(II):



Висмут проявляет валентность +2, +3 и +5. Соединения висмута низших валентностей имеют основной характер, высших — кислотный. Соединения пятивалентного висмута получаются с трудом; они являются сильными окислителями.

Висмут легко соединяется с галогенами и серой, например:



При действии кислот на сплав висмута с магнием образуется висмутин (висмутистый водород) BiH_3 . В отличие от арсина AsH_3 , висмутин — соединение неустойчивое и в чистом виде (без избытка водорода) не получено.

С некоторыми металлами (свинцом, кадмием, оловом) висмут образует легкоплавкие эвтектики; с натрием, калием, магнием и кальцием — интерметаллические соединения **висмутиды**, например висмутид натрия Na_3Bi , висмутид магния Mg_3Bi и др., с температурой плавления, значительно превышающей температуры плавления исходных компонентов. С расплавами алюминия, хрома и железа висмут не взаимодействует.

Важнейшие соединения элементов группы 15

Соединения азота

Соединения с водородом

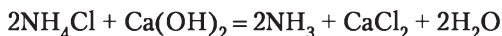
Азот и водород взаимодействуют, образуя соединения, отдаленно напоминающие углеводороды. Стабильность

азотоводородов уменьшается с увеличением числа атомов азота в цепи в отличие от углеводов, которые устойчивы и в длинных цепях. Наиболее важные нитриды водорода — аммиак NH_3 и гидразин N_2H_4 . К ним относится также азотистоводородная кислота $\text{H}-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}(\text{HN}_3)$.

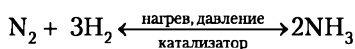
Аммиак NH_3 в обычных условиях бесцветный газ с резким запахом (запахом «нашатыря»); сжижается при $-33,4^\circ\text{C}$ и затвердевает при $-77,7^\circ\text{C}$. Это один из наиболее важных промышленных продуктов современной экономики. В конце XX в. США производили около 13 млн т аммиака ежегодно (в пересчете на безводный аммиак).

Молекула аммиака NH_3 имеет почти пирамидальное строение. Угол связей $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ составляет 107° , что близко к величине тетраэдрического угла $109^\circ28'$. Неподделенная электронная пара атома азота эквивалентна присоединенной группе, в результате координационное число (КЧ) атома азота равно 4 и атом азота в ионе аммония NH_4^+ располагается в центре тетраэдра. Высокая диэлектрическая проницаемость и дипольный момент жидкого аммиака позволяют использовать его как растворитель для полярных или ионных неорганических веществ. Аммиак-растворитель занимает промежуточное положение между водой и органическими растворителями типа этилового спирта. Степень окисления азота в молекуле аммиака наименьшая и составляет -3 .

Газообразный NH_3 выделяется из солей аммония, например из молекул хлорида аммония NH_4Cl , при действии сильного основания, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Метод применим в лабораторных условиях. Небольшие производства аммиака основаны на гидролизе нитридов, например Mg_3N_2 , водой. Цианамид кальция CaCN_2 при взаимодействии с водой также образует аммиак. Основным промышленным методом получения аммиака является каталитический синтез его из атмосферного азота и водорода при высокой температуре ($\approx 500^\circ\text{C}$) и давлении (20 МПа или 200 атм.):



Водород для этого синтеза получают термическим крекингом углеводов, действием паров воды на уголь или железо или электролизом воды. На синтез аммиака получено множество патентов, отличающихся условиями

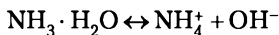
проведения процесса (температура, давление, катализатор). С технологической разработкой синтеза аммиака связаны имена Ф. Габера и К. Боша.

Теоретическая разработка процесса шла 14 лет (1900—1914 гг.). Обратимая реакция прямого синтеза аммиака экзотермическая (тепловой эффект 92 кДж в расчете на 2 моля) и идет с уменьшением объема, поэтому для сдвига равновесия вправо в соответствии с принципом Ле Шателье необходимо охлаждение смеси и высокое давление. Однако с кинетической точки зрения снижение температуры невыгодно, так как при этом сильно снижается скорость реакции — уже при 700°C скорость реакции слишком мала для ее практического использования.

В таких случаях используется катализ, так как подходящий катализатор позволяет увеличить скорость реакции без сдвига равновесия. В процессе поиска подходящего катализатора было испробовано около 20 тыс. различных соединений. По совокупности свойств (каталитическая активность, стойкость к отравлению, дешевизна) наибольшее применение получил катализатор на основе металлического железа с примесями оксидов алюминия и калия (200 атм., 500°C).

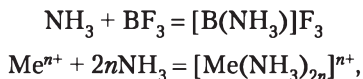
При давлении свыше 2000 атм. синтез аммиака из смеси водорода и азота протекает с высокой скоростью и без катализатора. Например, при 850°C и 4500 атм. выход продукта составляет 97%. Оборудования к такой технологии нет.

Полярные молекулы NH_3 очень хорошо растворимы в воде (700 объемов NH_3 в одном объеме H_2O) — лучше, чем любой другой газ (концентрированный водный раствор содержит 40% NH_3). При этом образуется соединение $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое часто ошибочно считают гидроксидом аммония NH_4OH . В условиях пониженных температур из водных растворов аммиака можно выделить кристаллогидраты $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -77^\circ\text{C}$), $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$) и $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$). Кристаллогидраты состоят из цепей молекул аммиака и воды, сшитых водородными связями в трехмерную сетку. Таким образом, водный раствор аммиака (нашатырный спирт) состоит преимущественно из NH_3 , H_2O и малых концентраций ионов NH_4^+ и OH^- , образующихся при диссоциации:



Основной характер аммиака объясняется наличием неподеленной электронной пары атома азота. Поэтому NH_3 —

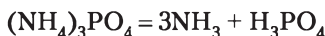
это основание Льюиса с константой диссоциации $1,8 \cdot 10^{-5}$, которое имеет высшую нуклеофильную активность, проявляемую в форме ассоциации с протоном, или ядром атома водорода. Любые ион или молекула, способные принимать электронную пару и имеющие свободную орбиталь на каком-либо атоме, будут взаимодействовать с NH_3 с образованием координационного соединения. Например:



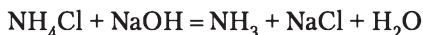
где символ Me^{n+} представляет ион переходного металла (Cu^{2+} , Mn^{2+} и др.). Любая протонная (H-содержащая) кислота реагирует с аммиаком в водном растворе с образованием солей аммония, таких, как нитрат аммония NH_4NO_3 , хлорид аммония NH_4Cl , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Все аммонийные соли растворимы в воде и при этом гидролизуются. Соли аммония термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Природа конечных продуктов термического разложения солей аммония, в основном, определяется свойствами аниона. Если анион происходит от кислоты-окислителя, имеет место окисление аммиачного азота, например:



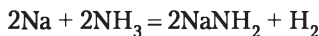
В этой реакции аммиачный азот отдает четыре электрона нитратному азоту, и последний выступает как окислитель. Эта реакция также представляет собой пример внутримолекулярного диспропорционирования. Из аммонийных солей от кислот, не являющихся окислителями, при их термическом разложении выделяются аммиак и кислота:



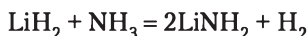
При обработке солей аммония щелочами также выделяется аммиак:

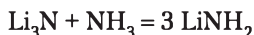


Газообразный аммиак реагирует с металлами типа Na и K с образованием амидов:



Аммиак реагирует с гидридами и нитридами также с образованием амидов:

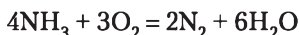




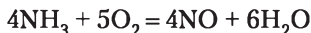
Амиды щелочных металлов (например, NaNH_2) реагируют с N_2O при нагревании, образуя азиды (например, NaN_3):



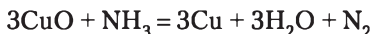
Атом азота в аммиаке имеет наименьшую степень окисления -3 и поэтому проявляет только *восстановительные* свойства. Так, при горении аммиака образуются азот и вода:



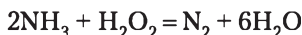
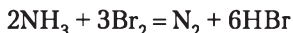
В присутствии катализатора аммиак может окисляться и до оксида азота NO :



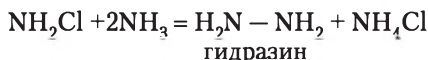
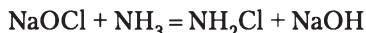
Газообразный NH_3 восстанавливает оксиды тяжелых металлов до металлов при высокой температуре, по-видимому, благодаря водороду, образующемуся в результате разложения аммиака на N_2 и H_2 :



Аналогичные реакции с выделением азота протекают при взаимодействии аммиака с галогенами и пероксидом водорода:



Атомы водорода в молекуле NH_3 могут замещаться на галоген. Йод реагирует с концентрированным раствором NH_3 , образуя смесь веществ, содержащую NI_3 . Это вещество очень неустойчиво и взрывается при малейшем механическом воздействии. При реакции NH_3 с Cl_2 образуются *хлорамины* NCl_3 , NHCl_2 и NH_2Cl . При воздействии на аммиак гипохлорита натрия NaOCl (образуется из NaOH и Cl_2) конечным продуктом является гидразин:



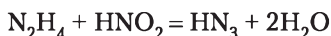
Гидразин N_2H_4 . Приведенные выше реакции представляют собой способ получения моногидрата гидразина состава $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Безводный гидразин образуется при специальной перегонке моногидрата с BaO или другими водоотнимающими веществами. Степень окисления

атома азота в этом веществе равна -2 . По свойствам гидразин слегка напоминает пероксид водорода H_2O_2 . Чистый безводный гидразин — бесцветная гигроскопичная жидкость, кипящая при $113,5^\circ\text{C}$; хорошо растворяется в воде, является слабым основанием.

В кислой среде гидразин образует растворимые соли гидразония типа $[\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}]^+\text{X}^-$ или $[\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2]^{2+}\text{X}_2^-$. Существование гидроксидов этих катионов как индивидуальных веществ не установлено, тем не менее известны два типа солей гидразина, например $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ и $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$.

Легкость, с которой гидразин и некоторые его производные (например, метилгидразин) реагируют с кислородом, позволяет использовать его в качестве компонента жидкого ракетного топлива. Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

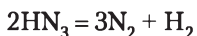
Среди водородных соединений азота наименьшая отрицательная степень окисления азота представлена в азиде водорода HN_3 . В этом соединении степень окисления азота равна $-1/3$. Необычайная степень окисления обусловлена структурной неравноценностью атомов азота в этом веществе $\text{H} - \text{N} = \text{N} \equiv \text{N}$. Водный раствор HN_3 называется азотистоводородной кислотой. Она получается окислением гидразина азотистой кислотой:



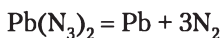
По силе она приближается к уксусной кислоте. В разбавленных растворах азотистоводородная кислота медленно диспропорционирует:



В безводном состоянии азотистоводородная кислота может взорваться не только при нагревании, но и от сотрясения:



Смесь азотистоводородной и концентрированной хлороводородной (соляной) кислот способна растворять даже благородные металлы. Соли азотистоводородной кислоты — азиды — по растворимости в воде похожи на галогениды. Так, азиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде, а AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ — плохо. Азиды щелочных и щелочно-земельных металлов при медленном нагревании устойчивы вплоть до плавления. Азиды тяжелых металлов легко взрываются при ударе:



Гидроксиламин NH_2OH — бесцветные кристаллы ($T_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$), термически нестойкие, выше 100°C взрываются. Водные растворы гидроксиламина более устойчивы из-за возникновения межмолекулярных водородных связей. Основные функции гидроксиламина выражены слабее, чем у аммиака и гидразина. С кислотами гидроксиламин дает соли гидроксиламмония. Наиболее известным препаратом является хлорид гидроксиламмония $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$. Растворы солей гидроксиламмония более устойчивы, чем твердые вещества, и имеют кислую реакцию вследствие гидролиза.

Поскольку атом азота в гидроксиламине имеет степень окисления -1 , это вещество может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Но для него более характерны восстановительные свойства, особенно в щелочной среде.

Соединения с кислородом

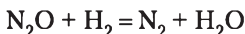
В соединениях с кислородом азот проявляет степени окисления от $+1$ до $+5$, образуя оксиды: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 . Имеется скудная информация об образовании пероксидов азота (NO_3 , NO_4).

Оксид азота(I) N_2O (*монооксид диазота*) получается при термической диссоциации нитрата аммония при 250°C :

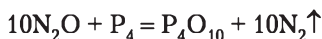
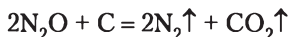
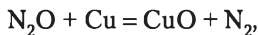
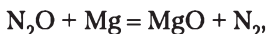


Молекула имеет линейное строение $\text{N} = \text{N} = \text{O}$.

Оксид азота(I) — несолеобразующий газ, бесцветный, имеет сладковатый вкус, мало растворим в воде, но хорошо растворяется в этиловом спирте, $T_{\text{пл}} = -91^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = -88,5^\circ\text{C}$. N_2O известен как «веселящий газ», его используют для умеренной анестезии в медицине. Монооксид диазота N_2O довольно инертен при комнатной температуре, но при высокой температуре может поддерживать горение легко окисляющихся материалов. Реагирует с водородом:



энергично окисляет металлы, углерод и фосфор:

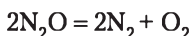


При пропускании его через подкисленный раствор перманганата калия образуется *оксид азота*(II) NO:



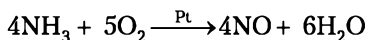
Характерной для него кислотой является *гипоазотистая* (*азотноватистая*) *кислота* — $\text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{N} = \text{O} - \text{H}$ ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$).

При нагревании до 500°C монооксид азота(I) распадается:

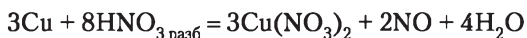


Оксид азота(II) NO — бесцветный газ, мало растворим в воде, имеет низкие $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$, что характеризует его как молекулярное соединение, образованное ковалентными связями. В жидком или твердом состоянии оксид имеет голубую окраску, поскольку неспаренный электрон вызывает частичную ассоциацию в жидком состоянии и слабую димеризацию в твердом состоянии (N_2O_2).

Является одним из продуктов каталитической термической диссоциации аммиака в присутствии кислорода:



NO образуется также при термическом разложении азотной кислоты или в реакции меди с разбавленной азотной кислотой:

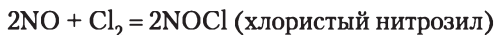
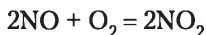


Оксид азота(II) NO можно получать синтезом из простых веществ (N_2 и O_2) при очень высокой температуре, например, в электрическом разряде. Но даже при 3000°C выход NO находится в пределах 5%.

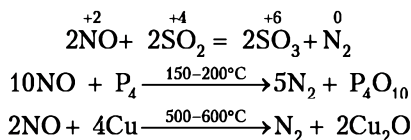
В структуре молекулы NO имеется один неспаренный электрон. Соединения с такой структурой взаимодействуют с электрическим и магнитным полями. По методу ВС строение NO можно изобразить как атомы N и O, связанные двумя двухэлектронными и одной трехэлектронной связью. По сравнению с молекулами азота N_2 или монооксида углерода CO, имеющими три двухэлектронные пары между атомами азота, кислорода и углерода, трехэлектронная связь в молекуле NO, что показано теоретически расчетами, эквивалентна половине двухэлектронной. Поэтому кратность связи в молекуле NO равна 2,5; лишний удаляемый электрон является причиной образования иона нитрозония или нитрозила (NO^+). Ион нитрозония имеет укороченную

длину связи N — O \approx 0,106 нм по сравнению с молекулой NO, в которой длина связи N — O равна 0,113 нм. Укорочение межатомного расстояния в ионе нитрозония увеличивает энергию образования связи N — O и ее прочность. Известны соли нитрозония: $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$; NO^+BF_4^- , гидросульфат нитрозония $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ (нитрозилсерная кислота), являющийся полупродуктом башенного способа производства H_2SO_4 .

Оксид азота(II) легко и практически мгновенно окисляется кислородом и галогенами:

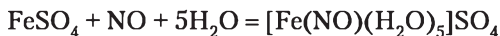


В присутствии восстановителей (водорода, углерода, фосфора, меди, сероводорода, оксидов серы, воды) оксид азота(II) ведет себя как окислитель:

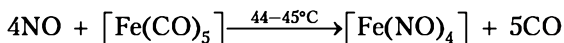


Водный раствор оксида азота(II) нейтрален. Никаких соединений с водой он не образует, хотя известны соли (гипонитраты), не выделенной в свободном состоянии азотноватой кислоты $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$, в которой азот также имеет степень окисления +2.

Оксид азота(II) участвует также в реакциях комплекссообразования. С сульфатом железа он образует комплекс бурого цвета:



Вытесняет из карбонила железа угарный газ под давлением, образуя комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$ черного цвета:



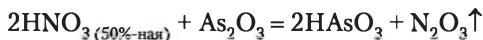
Оксид азота(III) N_2O_3 (триоксид азота) — ранее применялось название ангидрид азотистой кислоты HNO_2 :



Чистый N_2O_3 может быть получен в виде голубой жидкости при низких температурах (-20°C) из эквимолекулярной смеси NO и NO_2 :

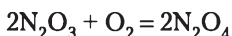


Оксид N_2O_3 можно получить также по реакции (при охлаждении газообразного продукта):

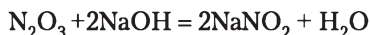


N_2O_3 устойчив только в твердом состоянии при низких температурах ($T_{\text{пл}} = -102,3^\circ\text{C}$). В жидком и газообразном состояниях он разлагается на NO и NO_2 . Твердый оксид азота(III) — ионное соединение (NO^+NO_2^-). Степень окисления атома азота в кислотном оксиде N_2O_3 соответствует азотистой кислоте HNO_2 ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-4}$), которая существует только в разбавленных водных растворах при температуре до $+5^\circ\text{C}$.

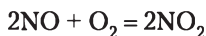
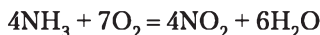
Действие кислорода при отрицательных температурах (ниже -10°C) приводит к образованию димерного диоксида азота (тетраоксида):



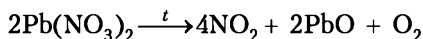
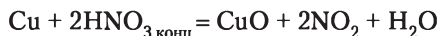
При растворении в щелочах азотистый ангидрид образует соли — **нитриты**:



Оксид азота(IV) NO_2 (диоксид азота) имеет в молекуле неспаренный электрон. Молекула NO_2 имеет угловую форму с углом между связями $\text{O} - \text{N} - \text{O}$, равным 132° . В строении молекулы NO_2 , как и молекулы NO , имеет место трехэлектронная связь, поэтому молекула NO_2 проявляет свойства свободного радикала. Оксид азота(IV) NO_2 получается каталитическим окислением аммиака в избытке кислорода или окислением NO на воздухе:



а также по реакциям:

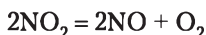


При комнатной температуре NO_2 — газ темно-коричневого цвета, обладает магнитными свойствами благодаря наличию неспаренного электрона. При температуре ниже 0°C молекула NO_2 димеризуется в тетраоксид диазота N_2O_4 , причем при $-9,3^\circ\text{C}$ димеризация протекает полно-

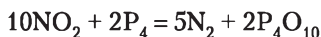
стью. В жидком состоянии недимеризован только 1% NO_2 , а при 100°C в виде димера остаются 10% N_2O_4 . Считается, что димеризация может протекать либо через атомы азота, либо через атомы кислорода, и поэтому существует равновесие форм:



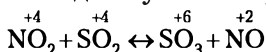
Выше 150°C начинается диссоциация NO_2 на NO и кислород:



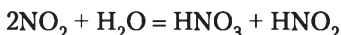
Диоксид азота(IV) характеризуется высокой химической активностью. Он является энергичным окислителем. В нем сгорают уголь, фосфор и сера:



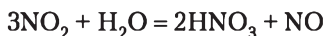
Диоксид серы SO_2 окисляется им в триоксид, на чем основан нитрозный метод получения серной кислоты:



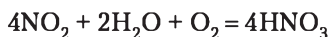
При взаимодействии оксида азота(IV) с водой образуется смесь азотной и азотистой кислот:



При растворении в теплой воде образуется азотная кислота и оксид азота(II):



При растворении в воде, содержащей избыток кислорода, образуется только азотная кислота:

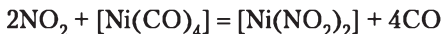


Поэтому соблюдение точной технологии окисления NO_2 , как промежуточной стадии получения промышленно важного продукта — азотной кислоты, очень существенно.

Если растворять NO_2 в водных растворах щелочей, то образуется эквимолекулярная смесь нитратов и нитритов:



При комнатной температуре оксид азота(IV) вытесняет оксид углерода из карбонила никеля:

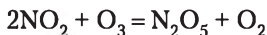


Оксид азота(V) N_2O_5 (устаревшее название — ангидрид азотной кислоты) — белое кристаллическое вещество.

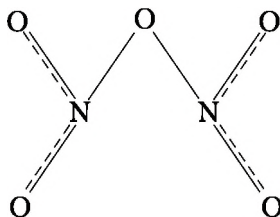
Получается обезвоживанием азотной кислоты в присутствии оксида фосфора P_4O_{10} :



Получить N_2O_5 можно путем окисления диоксида азота(IV) озоном:



N_2O_5 — это вещество, образованное ионами NO_2^+ и NO_3^- . Вероятную структуру N_2O_5 можно представить следующим образом:



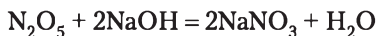
Азотный ангидрид является сильным окислителем, взрывоопасен, часто взрывается без видимых причин. Уже при комнатной температуре азотный ангидрид необратимо разлагается:



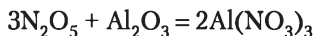
Он поглощает воду даже из влажного воздуха, образуя азотную кислоту:



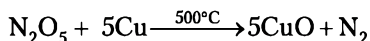
Взаимодействует со щелочами с образованием нитратов:



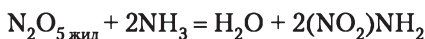
При незначительном нагреве с оксидом алюминия также образует нитрат:



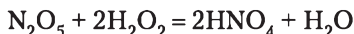
Окисляет медь до оксида:



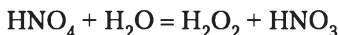
В зависимости от условий образует с аммиаком нитрат аммония или амид нитрозила:



Оксид азота(V) при взаимодействии со 100%-ным пероксидом водорода образует *пероксоазотную (надазотную) кислоту* HNO_4 :



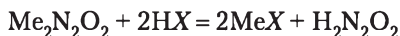
Данная кислота нестойка, легко взрывается, водой полностью гидролизуется:



Многие органические вещества в присутствии N_2O_5 воспламеняются.

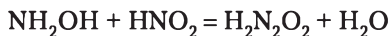
Оксокислоты азота. Для азота известны три оксокислоты: гипоазотистая (азотноватистая) $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, азотистая HNO_2 и азотная HNO_3 .

Гипоазотистая (азотноватистая) кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ — очень нестабильное соединение, образуется в неводной среде из соли тяжелого металла — гипонитрита при действии другой кислоты:

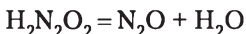


При выпаривании раствора образуется белое взрывчатое вещество с предполагаемой структурой $\text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{N} - \text{O} - \text{H}$, в которой азот имеет степень окисления +1.

Свободную гипоазотистую (азотноватистую) кислоту можно также получить при взаимодействии гидроксил-амин и азотистой кислоты:

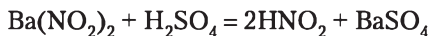


$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ является слабой, хорошо растворимой в воде кислотой. Она весьма неустойчива, при незначительном нагревании взрывается:



Соли $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ — гипонитриты и гидрогипонитриты — в воде сильно подвержены гидролизу. Большинство гипонитритов мало растворимо в воде. Намного лучше растворяются гидрогипонитриты.

Азотистая кислота HNO_2 не существует в чистом виде, однако водные растворы ее невысокой концентрации образуются при добавлении серной кислоты к нитриту бария:

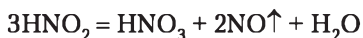


Азотистая кислота образуется также при растворении эквимольной смеси NO и NO_2 (или N_2O_3) в воде. Азотистая кислота немного сильнее уксусной кислоты. Степень окис-

ления атома азота в ней +3, т.е. она может являться и окислителем, и восстановителем (ее структура $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$). Под действием восстановителей она восстанавливается обычно до NO , а при взаимодействии с окислителями окисляется до азотной кислоты:



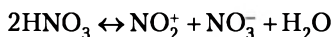
Азотистая кислота — нестойкая и быстро разлагается при нормальных условиях:



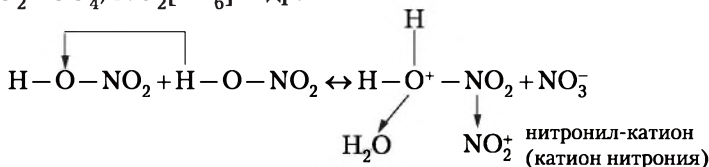
Скорость растворения некоторых веществ, например металлов или йодид-иона, в азотной кислоте зависит от концентрации азотистой кислоты, присутствующей в виде примеси. Соли азотистой кислоты — нитриты — хорошо растворяются в воде, кроме нитрита серебра. Нитрит натрия NaNO_2 применяется в производстве красителей.

Азотная кислота HNO_3 — один из наиболее важных неорганических продуктов химической промышленности. Она используется в технологиях множества неорганических и органических веществ, например взрывчатых веществ, удобрений, полимеров и волокон, красителей, фармацевтических препаратов и др.

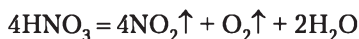
Чистая 100%-ная HNO_3 имеет плотность $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$, застывает при -42°C в прозрачную кристаллическую массу. Концентрированная HNO_3 самоионизируется:



что подтверждается образованием солей нитронил-катиона (устаревшее название — катион нитрония) NO_2^+ , например: NO_2HSO_4 ; $\text{NO}_2[\text{PF}_6]$ и др.



Азотная кислота на свету и при перегонке частично разлагается:

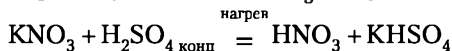


и окрашивается бурыми парами NO_2 . В продажу поступает 68%-ный водный раствор HNO_3 , $T_{\text{кип}} = 120,5^\circ\text{C}$, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$,

т.е. азеотроп, имеющий $T_{\text{кип}}$ выше $T_{\text{кип}}$ H_2O и выше $T_{\text{кип}}$ HNO_3 .

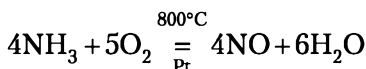
Азотная кислота HNO_3 в разбавленных водных растворах полностью распадается на ионы H^+ и NO_3^- и относится к сильным кислотам.

В лабораторных условиях HNO_3 получают из солей:



Промышленный способ получения осуществляется в три этапа:

1) контактное окисление аммиака до NO на платиновом катализаторе с 10% Rh:



2) окисление кислородом воздуха NO до NO_2 :

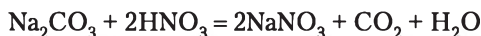
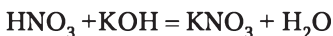
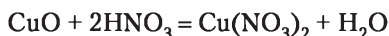


3) поглощение NO_2 горячей водой в присутствии избытка кислорода:

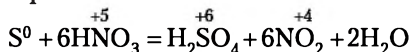


Получается 68%-ная азеотропная смесь.

Азотная кислота реагирует с основными оксидами и с основаниями, вытесняет слабые кислоты из их солей:

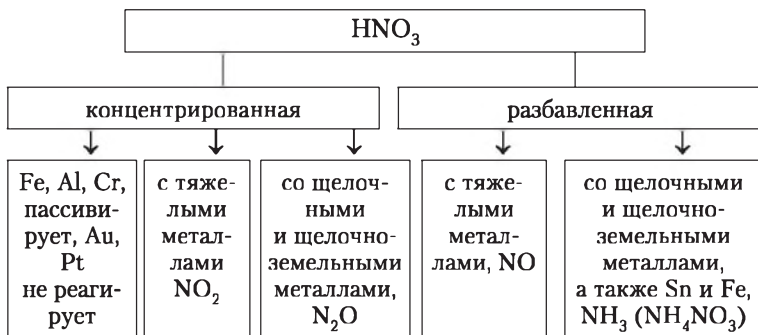


Азотная кислота является сильным окислителем и окисляет почти все металлы и неметаллы. Последние, как правило, переводятся ею в производные высшей степени окисления, например:



Из металлов только золото, платина, осмий, иридий, ниобий, тантал и вольфрам устойчивы к действию азотной кислоты. Некоторые металлы (например железо, алюминий, хром) пассивируются концентрированной азотной кислотой. Окислительными свойствами обладают и водные растворы азотной кислоты. Обычно процесс восстановления HNO_3 протекает в нескольких параллельных направлениях, и в результате получается смесь различных продуктов

восстановления. Природа этих продуктов, их относительное содержание в смеси зависят от силы восстановителя, концентрации азотной кислоты и температуры. В реакциях с металлами азотная кислота не выделяет водород (в любой концентрации), а восстанавливается до своих оксидов, молекулярного азота или аммиака. Проходящие при этом процессы ($\text{металл} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{соль азотной кислоты} + \text{газ} + \text{вода}$) схематично отражены ниже.



Выделяющиеся газообразные вещества (NO₂, N₂O, NO, NH₃) приведены внизу схемы.

Специфической реакцией азотной кислоты, как и некоторых других азотсодержащих соединений, является окрашивание белков в оранжево-желтый цвет. Эту реакцию называют ксантопротеиновой реакцией.

Соли азотной кислоты **нитраты** при нагревании разлагаются. Причем разложение идет тем полнее, чем пассивнее металл, ионы которого входят в их состав. Нитраты очень активных металлов, расположенных в ряду стандартных электродных потенциалов до магния, отщепляют кислород и переходят в нитриты:



Нитраты активных металлов, расположенных от магния до меди, отщепляют O₂ и NO₂ и образуют соответствующие оксиды:



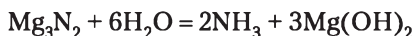
Нитраты пассивных металлов, расположенных после меди, за счет внутримолекулярного окисления-восстановления превращаются в свободный металл:



Нитриды металлов

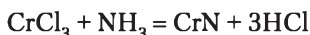
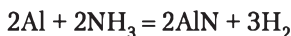
Нитриды элементов, как и оксиды, проявляют различный кислотно-основной характер, который при переходе от нитридов *s*-элементов к нитридам неметаллов меняется с основного на кислотный.

В нитридах очень активных металлов связи имеют ионный или сильно полярный характер. Такие нитриды гидролизуются:



В нитридах *p*-элементов связи носят ковалентный характер. Если атомы способны образовывать по четыре связи, то такие нитриды являются полимерными твердыми и тугоплавкими веществами. Нитриды *d*-элементов относят к соединениям интерметаллического типа MeN или Me_2N , состав которых может варьироваться в определенных пределах (например, $\text{TiN}_{0,45 \div 1}$). Они обладают металлическим блеском, электрической проводимостью, большой твердостью и тугоплавкостью.

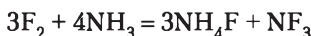
Нитриды можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода на атомы других элементов в молекуле аммиака. Так могут быть получены некоторые нитриды, например:



Однозамещенные производные аммиака называют **амидами** (типа NaNH_2), а двузамещенные — **имидами** (типа CaNH).

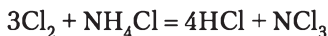
Нитриды неметаллов NHal_3

Известны все тригалогениды атома азота NHal_3 . Трифторид NF_3 получают взаимодействием фтора с аммиаком:



Трифторид азота — бесцветный токсичный газ, молекулы которого обладают пирамидальным строением. У основания пирамиды дислоцированы атомы фтора, а вершина занята атомом азота с неподеленной электронной парой. По отношению к различным химическим реагентам и к нагреванию NF_3 весьма устойчив.

Остальные тригалогениды атома азота эндотермичны, а потому неустойчивы и реакционноспособны. Трихлорид NCl_3 образуется при пропускании газообразного хлора через крепкий водный раствор хлорида аммония:



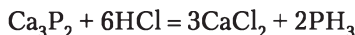
Трихлорид азота представляет собой легколетучую ($T_{\text{кип}} = 71^\circ\text{C}$) жидкость с резким запахом. Небольшой нагрев или удар сопровождаются взрывом с выделением большого количества теплоты. При этом NCl_3 распадается на элементы. Тригалогениды NBr_3 и NI_3 еще менее стабильны.

Производные азота с халькогенами (группа 16) очень неустойчивы вследствие их сильной эндотермичности. Они плохо изучены, при нагреве и ударе взрываются. Нитрид серы $(\text{SN})_n$ является полимером (политиазил), состоящим из линейных макромолекул, в которых система сопряженных связей придает веществу электрическую проводимость.

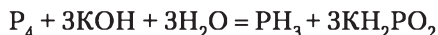
Соединения фосфора

Соединения с водородом

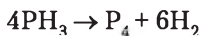
Фосфор и водород в виде простых веществ практически не взаимодействуют. Водородное производное фосфора может быть получено косвенным путем, например:



Фосфин PH_3 образуется при взаимодействии белого фосфора со щелочью при нагревании:



Фосфин представляет собой бесцветный газ с запахом гнилой рыбы (или чеснока) со степенью окисления фосфора -3 . Очень ядовит, на воздухе воспламеняется, а при некоторых условиях может образовывать взрывчатые смеси. Фосфин при обычной температуре не разлагается, но при повышенных температурах и в отсутствие кислорода его разложение происходит в заметной степени:



Молекулу фосфина можно рассматривать как замещенную по водороду молекулу аммиака. Однако угол между связями $\text{H} - \text{P} - \text{H}$ в фосфине значительно меньше (почти 90°), чем у аммиака, что указывает на отсутствие sp^3 -гибридизации p -электронных орбиталей атома фосфора. Неподделенная $3s^2$ -пара электронов имеет сферическую

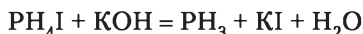
форму и создает стерические препятствия к донорно-акцепторным реакциям фосфина. Связи фосфора с водородом менее прочны, чем связи азота с водородом. Донорные свойства у фосфина выражены слабее, чем у аммиака. Малая полярность молекулы фосфина и слабая активность акцептировать протон приводят к отсутствию водородных связей не только в жидком и твердом состояниях, но и с молекулами воды в растворах, а также к малой стойкости иона фосфония PH_4^+ . Поэтому в водном растворе PH_3 не проявляет щелочную реакцию в отличие от водного раствора аммиака. В противоположность аммиаку реакции присоединения для фосфина малохарактерны: соли фосфония (PH_4^+) известны лишь для немногих кислот (HClO_4 , HCl , HBr , HI) и весьма нестойки, а с водой фосфин химически не взаимодействует, хотя довольно хорошо растворим в ней (1 объем фосфина растворяется в четырех объемах воды). Самая устойчивая в твердом состоянии соль фосфония — это его йодид PH_4I :



Перхлорат фосфония PH_4ClO_4 взрывчат, а галогениды при нагревании полностью распадаются:

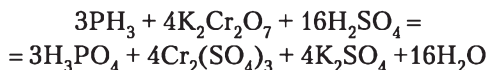


Водой и особенно щелочными растворами соли фосфония также энергично разлагаются:

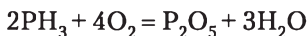


Известен очень нестойкий кристаллогидрат фосфина $\text{PH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако свойства основания у этого соединения отсутствуют.

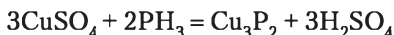
Фосфин и соли фосфония являются сильными восстановителями:



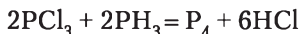
При определенных соотношениях кислорода и PH_3 смесь самовоспламеняется:



Фосфин восстанавливает соли металлов в растворах до фосфидов и в некоторых случаях до металлов:



С галогенидами фосфора фосфин реагирует до выделения свободного фосфора:



При разложении фосфидов активных металлов кислотами одновременно с фосфином образуется в качестве примеси дифосфин P_2H_4 (жидкий фосфористый водород) со степенью окисления фосфора -2 . Дифосфин — бесцветная летучая жидкость, по структуре молекул аналогична гидразину $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$, но фосфин не проявляет основных свойств. На воздухе самовоспламеняется, при хранении на свету и при нагревании разлагается. В продуктах его распада присутствуют фосфор, фосфин и аморфное вещество желтого цвета. Этот продукт получил название твердого фосфористого водорода, и ему приписывается формула P_{12}H_6 .

Соединения с кислородом

Оксиды фосфора менее разнообразны по сравнению с оксидами азота. Наиболее важны для химии и технологии фосфористый ангидрид или **оксид фосфора(III)** P_2O_3 и фосфорный ангидрид или **оксид фосфора(V)** P_2O_5 .

Триоксид фосфора или **оксид фосфора(III)** P_2O_3 , или P_4O_6 — воскообразная кристаллическая масса, $T_{\text{пл}} = 23,8^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 175,4^\circ\text{C}$. Сильный восстановитель. Очень ядовит. Существует в виде нескольких модификаций. В парах и в растворах молекулы имеют состав: P_2O_3 , P_4O_6 . Последний — димер пирамидальной циклической структуры с шестью связями $\text{P} - \text{O} - \text{P}$.

Пентаоксид P_2O_5 описывается формулой P_4O_{10} . Он имеет пирамидальное строение также с шестью связями $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ в цикле и с четырьмя двойными связями $\text{P} = \text{O}$. Даже в парах фосфорный ангидрид димерен (P_4O_{10}). Это белое твердое вещество, которое легко может быть получено и в стеклообразном состоянии. Твердый P_4O_{10} имеет несколько модификаций. Одна из форм оксида фосфора(V) имеет молекулярную структуру с молекулами P_4O_{10} в узлах решетки. По внешнему виду эта модификация напоминает лед. Она обладает небольшой плотностью, легко переходит в пар, хорошо растворяется в воде и реакционноспособна. Пространственные структуры P_4O_6 и P_4O_{10} имеют вид, схематично представленный на рис. 25.1.

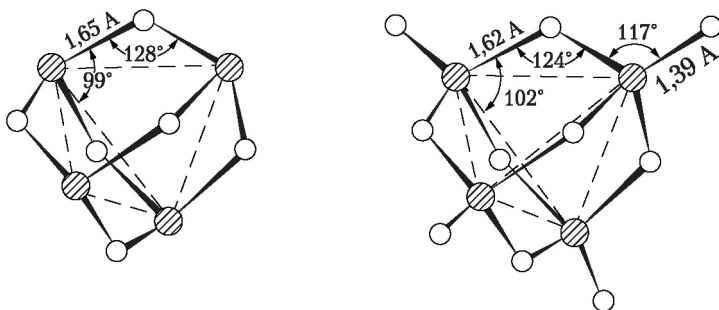
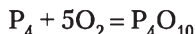
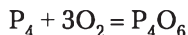


Рис. 25.1. Пространственные структуры P_4O_6 и P_4O_{10}

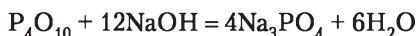
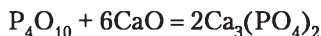
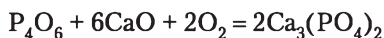
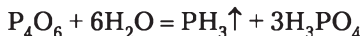
Димерный пентаоксид получают взаимодействием простых веществ: фосфора с избытком кислорода:



При недостатке кислорода образуется димерный триоксид фосфора:



Оба кислотных оксида реагируют с водой, с основными оксидами и со щелочами. Взаимодействие P_4O_6 с горячей водой протекает как реакция диспропорционирования:

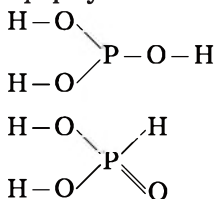


Химически оксид фосфора(III) имеет кислотную природу. Растворяясь в воде, он образует фосфористую кислоту:



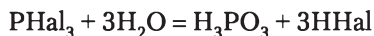
Фосфористая кислота H_3PO_3 образует бесцветные легкоплавкие хорошо растворимые в воде кристаллы. По химическому строению она представляет собой искаженный тетраэдр, в центре которого находится атом фосфора с sp^3 -гибридными орбиталями, а вершины заняты двумя гидроксогруппами, атомами водорода и кислорода. Атом водорода, непосредственно соединенный с фосфором, не способен к замещению, а потому фосфористая кислота в пределе двухосновна ($K_{d1} = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_{d2} = 2 \cdot 10^{-7}$)

и нередко ее изображают формулой $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$. Строение фосфористой кислоты может быть выражено двумя следующими структурными формулами:



Самой кислоте отвечает вторая формула. Однако у атома фосфора не десять электронов, а восемь; пара электронов π -связи делокализована между атомами фосфора и кислорода по двум связям $\text{P}-\text{O}$. Известны производные для обеих структур.

Фосфористую кислоту обычно получают гидролизом тригалогенидов фосфора:



При нагревании фосфористая кислота диспропорционирует:



Фосфористая кислота — кислота средней силы. Соли ее — фосфиты образуются при взаимодействии P_4O_6 со щелочами. Фосфиты щелочных металлов и кальция легко растворимы в воде.

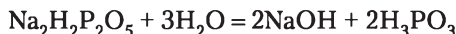
Фосфористая кислота окисляется многими окислителями, в том числе галогенами, например:



При нагревании однозамещенных фосфитов получают соли пиропосфористой (дифосфористой) кислоты — пиропосфиты:



Пиропосфиты при кипячении с водой гидролизуются:



Сама пиропосфористая (пентаоксидифосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, как и фосфористая, только двухосновна и сравнительно малоустойчива.

Известна еще одна кислота фосфора(III) — плохо изученная полимерная метафосфористая кислота $(\text{HPO}_2)_n$.

Наиболее характерен для фосфора оксид P_4O_{10} — сильнейший дегидратирующий реагент. По интенсивности осу-

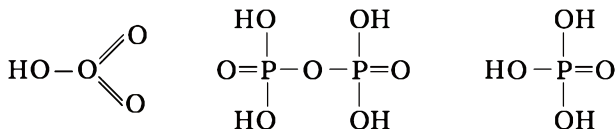
шающего действия он намного превосходит такие погло-
тели влаги, как CaCl_2 , NaOH , H_2SO_4 и др. При гидратации
 P_4O_{10} сначала образуется метафосфорная кислота HPO_3 :



дальнейшая гидратация которой последовательно приводит
к пиродифосфорной $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и ортофосфорной H_3PO_4 кислотам:



Их структурные формулы последовательно приводятся
ниже:

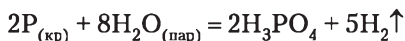


π -Связи $\text{P} = \text{O}$ делокализованы по связям $\text{P} - \text{O}$.
Для отличия ортофосфорной кислоты от мета- и пиродифос-
форной пользуются реакцией с AgNO_3 ; в присутствии иона
 PO_4^{3-} образуется желтый осадок Ag_3PO_4 , а в присутствии
ионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и PO_3^- выпадает белый осадок соответствую-
щей серебряной соли. Две последние кислоты отличают
друг от друга по их разному действию на белок: пиродифос-
форная его не свертывает, метафосфорная свертывает.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 — одно из наиболее
важных производных фосфора(V). Она образует бесцвет-
ные, легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы,
смешивающиеся с водой в любых соотношениях. В твердой
кислоте и в концентрированных водных растворах действуют
межмолекулярные водородные связи. Поэтому крепкие рас-
творы H_3PO_4 отличаются высокой вязкостью. В водной среде
ортофосфорная кислота — кислота средней силы.

В отличие от азотной кислоты она не является окисли-
телем и не разлагается при нагревании, что объясняется
наибольшей устойчивостью степени окисления +5 из всех
возможных для фосфора.

Ортофосфорную кислоту синтезируют из красного фос-
фора при нагревании с водяным паром при температуре
 700°C в присутствии мелкоизмельченной меди в качестве
катализатора:

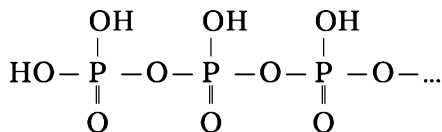


При взаимодействии H_3PO_4 со щелочами преимущественно образуются дигидрофосфаты, например NaH_2PO_4 , и гидрофосфаты, например Na_2HPO_4 , которые сильно гидролизуются в водных растворах. Причем pH среды при переходе от средней соли к кислой закономерно снижается.



Гидролиз дигидрофосфатов практически не осуществим, так как константа гидролиза меньше константы диссоциации по первой ступени.

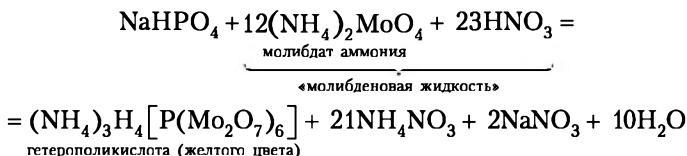
Кислота H_3PO_4 образует гетерополиокислоты, которые содержат несколько кислотных остатков структуры:



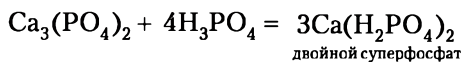
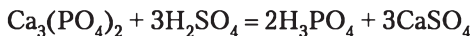
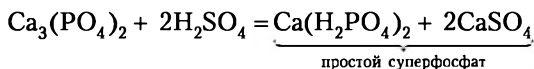
В анионе гетерополиокислот содержится комплексообразователь, вокруг которого группируются кислотные остатки по общей формуле:



например фосфоромолибденовая гетерополиокислота: $\text{H}^+[\text{P}^{+5}(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{-2}]_6^{-7}$. Производные таких кислот технически важны как катализаторы. Их синтезируют, например, по реакции:



Соли кислоты H_3PO_4 , называемые суперфосфатами, применяются в качестве фосфорсодержащих удобрений в сельском хозяйстве:

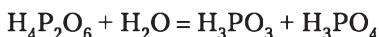


Содержание элементов в удобрениях считаются на оксиды. В простом суперфосфате 19% P_2O_5 (остальное — балласт), в двойном суперфосфате 40% P_2O_5 . К удобрениям относят моногидрофосфат кальция (преципитат) CaHPO_4 ,

аммофос, в котором 30% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 70% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и смесь $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с KNO_3 , называемую нитрофоской.

При окислении влажного фосфора наряду с P_4O_{10} и P_4O_6 образуется **фосфорноватая** (гексаоксодифосфорная) **кислота** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, в которой степень окисления фосфора равна +4. В ее структуре атомы фосфора связаны друг с другом непосредственно в отличие от полифосфорных кислот.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ — кислота средней силы, все ее четыре атома водорода могут быть замещены на металл. При нагревании ее водных растворов кислота, присоединяя воду, распадается:

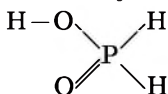


Растворы ее солей — гипофосфатов — в воде вполне устойчивы. Из гипофосфатов в воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов.

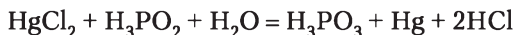
Наименьшая положительная степень окисления фосфора (+1) в **фосфорноватистой** (диоксофосфорной) **кислоте** H_3PO_2 . Ее можно получить в свободном состоянии вытеснением из солей — гипофосфитов, например:



Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. В одноосновной фосфорноватистой кислоте степень окисления фосфора +1, а его ковалентность равна 5. Структурная формула фосфорноватистой кислоты имеет следующий схематичный вид:



H_3PO_2 — сильная кислота ($K_{\text{д}} = 5,9 \cdot 10^{-2}$), разлагающаяся при 50°C на PH_3 и H_3PO_3 . Эта кислота и ее соли гипофосфиты являются сильнейшими восстановителями. Например, соли ртути восстанавливаются ею до металла:



Напротив, в разбавленных растворах на холоду H_3PO_2 не окисляется ни кислородом воздуха, ни свободным йодом.

При нагревании H_3PO_2 диспропорционирует:

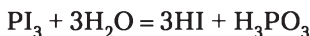


Существуют и другие кислоты, содержащие фосфор, — мононадфосфорная H_3PO_5 , динадфосфорная $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$, тетраметафосфорная $(\text{HPO}_3)_4$.

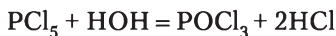
Соединения с неметаллами

С галогенами фосфор образует три-, пента- и оксигалогениды. Эти производные фосфора известны для всех аналогов, но практически важны соединения хлора. PNaI_3 и PNaI_5 токсичны, их получают непосредственно из простых веществ.

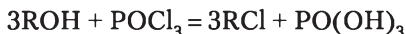
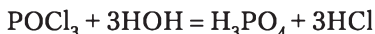
PNaI_3 — устойчивые экзотермические соединения; PF_3 — бесцветный газ, PCl_3 и PBr_3 — бесцветные жидкости, а PI_3 — красные кристаллы. В твердом состоянии все тригалогениды образуют кристаллы с молекулярной структурой. PNaI_3 и PNaI_5 являются кислотообразующими соединениями:



PCl_5 в реакциях со спиртами (ROH) или при гидролизе образует хлорирующий реагент — хлороксид (устаревшее — хлорокись) фосфора или трихлороксофосфор POCl_3 :

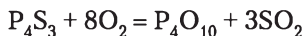


с удельным весом 1,75 г/мл, который далее может участвовать в гидролизе и в хлорировании:



Известны оба нитрида фосфора, отвечающие трех- и пятиковалентному состоянию: PN и P_2N_5 . В обоих соединениях атомы азота трехвалентны. Нитриды химически инертны, устойчивы к действию воды, кислот и щелочей.

Расплавленный фосфор хорошо растворяет серу, но химическое взаимодействие наступает при высокой температуре. Из сульфидов фосфора лучше изучены P_4S_3 , P_4S_7 , P_4S_{10} . Указанные сульфиды могут быть перекристаллизованы в расплаве нафталина и выделены в виде желтых кристаллов. При нагревании сульфиды воспламеняются и сгорают с образованием P_4O_{10} и SO_2 :



Они медленно разлагаются водой с выделением сероводорода с образованием кислородных кислот фосфора.

Соединения с металлами

С активными металлами фосфор образует солеобразные **фосфиды**, подчиняющиеся правилам классической валент-

ности. *p*-Металлы, а также металлы группы цинка образуют и нормальные, и анионоизбыточные фосфиды.

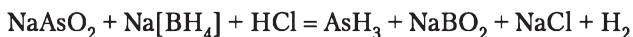
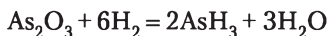
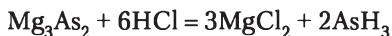
Большинство из этих соединений проявляют полупроводниковые свойства при доминирующей в них ковалентной связи. Отличие атомов азота от фосфора, обусловленное размерным и энергетическим факторами, наиболее характерно проявляется при взаимодействии этих элементов с переходными металлами. Для азота при взаимодействии с последними главным является образование металлоподобных нитридов. Фосфор также образует металлоподобные фосфиды. Многие фосфиды предпочтительно с ковалентной связью тугоплавки. Так, AlP плавится при 2197°C, фосфид галлия имеет температуру плавления 1577°C. Фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов легко разлагаются водой с выделением фосфина. Многие фосфиды являются не только полупроводниками (AlP, GaP, InP), но и ферромагнетиками, например CoP и Fe₃P.

Мышьяк

Соединения с водородом

Гидрид мышьяка (арсин, мышьяковистый водород) AsH₃, газ без цвета, имеет чесночный запах, обусловленный продуктами частичного окисления. Молекула AsH₃ пирамидальная с атомом As в вершине; углы H — As — H равны 92,08°, $T_{\text{пл}} = -117^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -62,5^\circ\text{C}$. Полярность молекулы очень мала. Открыт в 1775 г. К. В. Шееле. Растворимость арсина при 25°C: в воде — 1 : 3,5, ацетоне — 9,3 : 1, хлороформе — 10,9 : 1, нитробензоле — 11,72 : 1, в вазелиновом масле — 22,7 : 1. Для арсина известен гексакристаллогидрат AsH₃ · 6H₂O, устойчивый лишь при температуре ниже -10°C.

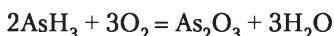
Получают AsH₃ действием воды на арсенид натрия Na₃As, а также кислым гидролизом арсенидов Mg, Zn и др., восстановлением соединений As водородом, взаимодействием галогенидов As или других соединений As с алюмогидридом лития Li[AlH₄], с борогидридом натрия Na[BH₄] или другими гидридами, например:



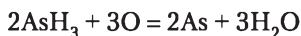
Арсин практически всегда выделяется в смеси с водородом. Он медленно разлагается на элементы уже при комнатной температуре. Термический распад арсина становится заметным при температуре около 300°C, а при температуре около 500°C арсин разлагается быстро и нацело.

Характерные для аммиака реакции присоединения у арсина не наблюдаются. Однако в смесях AsH_3 с HI или HBr при низких температурах методом инфракрасной спектроскопии было установлено частичное образование ионов арсония AsH_4^+ .

При обычной температуре арсин не окисляется кислородом. Однако, будучи подожженным на воздухе, сгорает с образованием воды и соответствующего оксида:



Если при этом кислорода недостаточно, то выделяется элементарный мышьяк:



С хлором гидрид мышьяка взаимодействует с воспламенением и с образованием соответствующих галогенидов уже при 196°C, с Br_2 и I_2 — при комнатной температуре. Реагируя с серой, образует H_2S и As . С сухим HCl и с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой не реагирует, с концентрированной хлороводородной кислотой дает AsCl_3 и H_2 , с концентрированной H_2SO_4 — As и высшие арсины. Окислители в водных растворах окисляют арсин до As_2O_3 , в растворах солей Ni и Co образуются арсениды этих металлов. При нагревании некоторых металлов с арсином также получают арсениды.

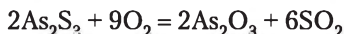
При пропускании AsH_3 через жидкий аммиак, содержащий растворенный металлический калий, жидкость окрашивается в ярко-желтый цвет. После испарения NH_3 остается аналогичное амиду калия мышьяковистое производное — металларсин KAsH_2 . Его термический распад происходит лишь при температуре выше 80°C, тогда как NaAsH_2 и LiAsH_2 разлагаются соответственно уже при 10 и 0°C. Выделены также аммиакаты металларсинов, например, $\text{NaAsH}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{LiAsH}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. Металларсины при взатмодействии с метилхлоридом CH_3Cl образуют ядовитые моно- и диметиларсины.

Действием эфирного раствора SnCl_2 на солянокислый раствор AsCl_3 может быть получен нерастворимый в воде, в щелочах и кислотах коричневый порошок состава As_2H_2 .

Это вещество легко окисляется и имеет тенденцию к самопроизвольному распаду на элементы. Имеются указания на возможность получения устойчивых лишь при низких температурах высших арсинов: диарсина As_2H_4 (разлагается уже при -100°C), образуется при взаимодействии AsCl_3 с $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, и триарсина As_3H_5 . Предполагают существование твердых гидридов AsH_x ($0,5 < x < 1$). При действии тихого электрического разряда на смесь AsH_3 с силаном SiH_4 или германом GeH_4 получают гидриды составов SiAsH_5 , SiAsH_7 или GeAsH_5 .

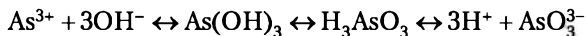
Соединения с кислородом

В реакции с кислородом мышьяк образует **оксид мышьяка(III)** As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид) и **оксид мышьяка(V)** As_2O_5 (мышьяковый ангидрид). Первый из них также получают при действии кислорода на его сульфиды, например:

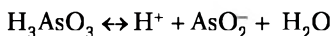


As_2O_3 представляет собой твердое вещество белого цвета. Для мышьяковистого ангидрида (иногда называемого «белым мышьяком») кроме октаэдрической модификации ($T_{\text{пл}} = 278^\circ\text{C}$) известны еще две: устойчивая выше 200°C моноклинная ($T_{\text{пл}} = 314^\circ\text{C}$) и устойчивая выше 310°C стекловидная. В жидком состоянии As_2O_3 кипит при 461°C . Растворимость его в воде составляет около 1,2% при 0°C и 6% при 100°C . Плотность пара As_2O_3 отвечает при 800°C удвоенной формуле As_4O_6 , выше 1800°C — одинарной формуле. Таким образом, по строению As_2O_3 подобен P_4O_6 .

Оксид мышьяка(III) — соединение *амфотерное* с преобладанием кислотных свойств. Его гидроксид $\text{As}(\text{OH})_3$ обладает аналогичными свойствами. Поэтому гидроксид часто записывают в виде мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 , известной лишь в растворе, в котором она диссоциирует по следующей схеме:



При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево и образуются соли катионов As^{3+} , а при добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получают соответственно арсениты: соли с катионом AsO_3^{3-} . Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по схеме

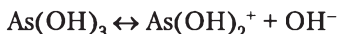


причем получают соли слабой метамышьяковистой HAsO_2 кислоты.

В растворе мышьяковистой кислоты имеет место равновесие по схеме



сильно смещенное влево, т.е. мета-форма резко преобладает над орто-формой. Кислотные свойства HAsO_2 выражены весьма слабо ($K_{\text{д}} = 7 \cdot 10^{-10}$), но все же гораздо сильнее отечающих диссоциации по схеме



основных свойств ($K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-15}$). Последние проявляются образованием AsOHSO_4 при растворении As_2O_3 в 100%-ной серной кислоте и $\text{As}(\text{HSO}_4)_3$ при растворении его в олеуме. Вторая и третья константы кислотной диссоциации H_3AsO_3 имеют порядок 10^{-14} . Насыщенный раствор As_2O_3 обладает рН 5,0 (при 25°C).

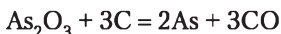
Большинство арсенидов производится от метамышьяковистой кислоты. Важным для химического анализа ортоарсенидом является малорастворимый ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-17}$) желтого цвета Ag_3AsO_3 . Входящий в состав этой соли ион AsO_3^{3-} имеет структуру треугольной пирамиды.

Соли кислородсодержащих кислот для As^{3+} в свободном состоянии вообще не выделены.

В воде растворимы только арсениды щелочных металлов и аммония. As_2O_3 и арсениды обычно являются восстановителями, например:



но могут быть и окислителями, например:



Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой среде окисляется значительно труднее.

Высший оксид As — мышьяковистый ангидрид As_2O_5 — может быть получен осторожной дегидратацией мышьяковой кислоты H_3AsO_4 при 200°C:

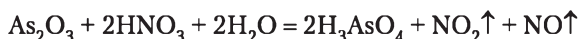


Мышьяковый ангидрид представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе и разлагающуюся при температуре выше 400°C до As_2O_3 и O_2 :



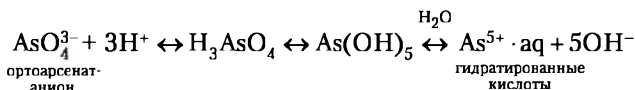
В воде As_2O_5 очень медленно растворяется, образуя гидраты. Подобно фосфорному ангидриду As_2O_5 дает три гидрата: H_3AsO_4 — орто-, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ — пиро- и HAsO_3 — мета-мышьяковую кислоту.

Отвечающую этому оксиду мышьяковую кислоту H_3AsO_4 получают при окислении 60–70%-ной азотной кислотой триоксида мышьяка или мышьяка:



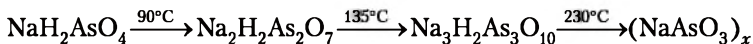
При температуре около 150°C мышьяковая кислота переходит в пиромышьяковую кислоту $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, а при температуре около 200°C в метамышьяковую кислоту HAsO_3 .

Мышьяковая кислота более сильная, чем мышьяковистая, $K_{\text{д}_1} = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{д}_2} = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{д}_3} = 2,95 \cdot 10^{-12}$ и проявляет *амфотерность*, что схематично имеет вид



Ион AsO_4^{3-} имеет структуру тетраэдра с атомом мышьяка в центре. Арсенаты Ca и Pb используются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Мышьяковая кислота выделяется при обычных условиях из раствора в виде кристаллогидрата состава $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (т.е. $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Отвечающие по составу пиро- $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ и мета-формам HAsO_3 мышьяковой кислоты гидраты при обезвоживании не образуются. Напротив, NaN_2AsO_4 изменяется при нагревании подобно соответствующему фосфату:



Образующийся в итоге метаарсенат плавится при 615°C . При низкой температуре (около -30°C) может быть выделен гептакристаллогидрат $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, отвечающий по составу кислоте $\text{H}_7[\text{AsO}_6]$. От последней, как и от аналогичного соединения фосфора производится ряд гетерополикислот и их солей, многие из которых при обычных условиях вполне устойчивы. Гидрат $\text{As}(\text{OH})_5$ не получен, но известен производящийся от него простой эфир $\text{As}(\text{OCH}_3)_5$.

Соли мышьяковой кислоты (арсенаты) производятся, главным образом, от ортогидрата H_3AsO_4 и похожи по свойствам на соответствующие фосфаты. Подобно фосфатам, арсенаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов и аммония. Известны соли, отвечающие метамышьяковой и пиромышьяковой кислотам; последние две кислоты в свободном состоянии не получены.

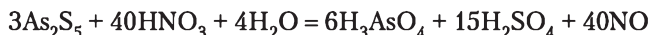
Окислительные свойства мышьяковой кислоты заметно проявляются лишь в кислой среде, причем она способна окислить HI до I_2 по обратимой реакции



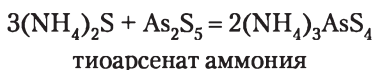
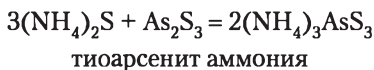
Соединения с неметаллами

Весьма характерные для As *сернистые соединения* могут быть получены как взаимодействием этого элемента с серой при нагревании, так и путем обменного разложения в растворах. Из растворов As_2S_3 и As_2S_5 выделяются в виде ярко-желтых порошков. As_2S_3 плавится при 310°C и кипит при 707°C без разложения, а As_2S_5 распадается на As_2S_3 и серу при 500°C . Все эти *сульфиды* нерастворимы в воде и разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями).

Сульфиды мышьяка нерастворимы в концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте, но крепкая азотная кислота и «царская водка» растворяют их, например:



Сульфиды As проявляют некоторую аналогию свойств с его оксидами. Подобно тому, как оксиды As при взаимодействии со щелочами образуют соли кислот H_3AsO_3 или H_3AsO_4 , сульфиды образуют соли соответствующих *тиокислот* (т.е. кислот, в которых атомы кислорода замещены на серу), например, по реакциям:



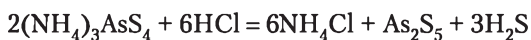
Соли тиомышьяковистой (H_3AsS_3), тиомышьяковой (H_3AsS_4) кислот вполне устойчивы. Как правило, они имеют желтый или красный цвет и малорастворимы. Неко-

торые тиаарсениты и тиаарсенаты применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

В отличие от своих солей свободные тиокислоты неустойчивы и легко разлагаются на соответствующий сульфид и сероводород:



Поэтому при подкислении раствора тиосоли отвечающий ей сульфид выпадает в осадок по реакции, например:

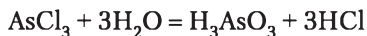


Галогенидные соединения

Галогенидные соединения As легко образуются при его взаимодействии с галогенами. Галогениды общей формулы AsHal_3 известны для всех галогенов, хотя более устойчивы лишь производные фтора. Практически приходится иметь дело с хлоридами. При обычных условиях AsCl_3 представляет маслянистую очень летучую жидкость, кипящую при температуре около 134°C .

Все четыре хлорида бесцветны и хорошо растворимы в воде, но подвергаются сильному гидролизу. С хлоридами некоторых одновалентных металлов они способны образовывать комплексные соединения, главным образом, типов $\text{Me}[\text{AsCl}_4]$.

Будучи хлорангидридом мышьяковистой кислоты, трихлорид AsCl_3 ($T_{\text{пл}} = -18^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 130^\circ\text{C}$) разлагается водой по уравнению



В отличие от гидролиза PCl_3 эта реакция обратима. Добавлением избытка концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты ее равновесие может быть смещено влево. При неполном разложении получается хлороксид мышьяка AsOCl .

С бромом мышьяк образует AsBr_3 — кристаллическое вещество, плавящееся при 20°C , кипящее при 220°C . По свойствам он похож на AsCl_3 ; избыток воды его разлагает; известен бромоксид мышьяка AsOBr . Подобным же образом получается AsI_3 . Водой он разлагается только при кипячении и медленно. В литературе имеются указания на существование AsI_2 и AsI_5 . Последний получается

при нагревании йода и мышьяка в требуемых формулой количествах в атмосфере углекислого газа при 150°C. Это кристаллическое вещество, плавящееся при 70°C и при 200°C, распадающееся на AsI_3 и йод. При нагревании плавикового шпата CaF_2 с серной кислотой и As_2O_3 получается очень летучая ядовитая жидкость, кипящая при 63°C, — трифторид мышьяка AsF_3 . Известен и пятифтористый мышьяк в виде комплексного соединения с фтористым калием $\text{K}_3[\text{AsF}_8]$.

Соединения с металлами

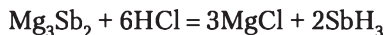
При сплавлении с металлами мышьяк по большей части образует соединения **арсениды**.

Арсениды по составу и свойствам можно разделить на две группы: производные мышьяковистого водорода (арсина) AsH_3 , разлагающиеся водой и кислотами (арсениды щелочных, щелочноземельных и некоторых других металлов, например, K_3As , Na_3As , Ca_3As_2 , Zn_3As_2 и др.), и интерметаллические соединения, устойчивые к кислотам (например, FeAs_2 , MnAs , Fe_3As_2 , Ni_5As_2 и др.). Арсениды получают взаимодействием элементов, осаждением из растворов солей металлов мышьяковистым водородом, восстановлением арсенатов. Некоторые арсениды обладают полупроводниковыми свойствами. Особое значение приобрели арсениды металлов группы 13 Периодической системы элементов, кристаллизующиеся в структуре цинковой обманки ZnS . Из них готовят кристаллы лазеров (GaAs , InAs), выпрямителей, тоннельных диодов и триодов (GaAs).

Сурьма

Соединения с водородом

Гидрид сурьмы SbH_3 (стибин) получают действием на антимоныды, например Mg_3Sb_2 , разбавленных кислот. Реакция протекает согласно уравнению



Стибин может быть получен электролизом (при низкой температуре) раствора H_2SO_4 на катоде из металлической сурьмы и непосредственным синтезом его из элементов. Так как это соединение весьма неустойчиво, больший или меньший его распад на элементы имеет место уже в момент образования и по этому практически всегда SbH_3 выделяется в смеси со значительным количеством свободного водорода.

Молекула SbH_3 имеет структуру треугольной пирамиды с углом при вершине 91° . Ее полярность очень мала. В сравнении с арсином AsH_3 стибин термически и термодинамически менее стоек, поскольку степень ковалентности сверху вниз по группе 15 уменьшается. Это очень токсичный бесцветный с неприятным запахом (похожим на запах сероводорода) газ. В интервале между -88 и -17°C гидрид сурьмы(III) представляет собой бесцветную жидкость с плотностью $2,26 \text{ г/см}^3$. Кипит при -17°C , в 4,32 раза тяжелее воздуха. Он плохо растворяется в воде (приблизительно 1 : 5 по объему). В органических растворителях имеет растворимость значительно выше (например, один объем сероуглерода поглощает до 250 объемов SbH_3). Стибин неустойчив, легко разлагается на H_2 и металлическую сурьму при нагревании до 200°C или при действии света, горит зеленоватым пламенем, образуя белый дым Sb_2O_3 . Разлагается концентрированными растворами кислот и щелочей, в разбавленных растворах устойчив. Характерные для аммиака реакции присоединения у стибина не наблюдаются. SbH_3 обладает свойствами сильного восстановителя ($E^0 = -0,510 \text{ В}$), так как содержит сурьму в низшей степени окисления -3 .

При пропускании SH_3 через жидкий аммиак, содержащий растворенный металлический калий, получается красно-коричневый гидрид KSbH_2 , менее устойчивый, чем KAsH_2 .

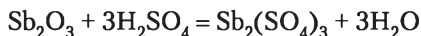
Соединения с кислородом

Известны следующие оксиды сурьмы: Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 .

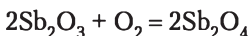
Оксид сурьмы(III) Sb_2O_3 легко образуется при нагревании элементов на воздухе и представляет собой твердое вещество белого цвета, плохо растворимое в воде. В природе Sb_2O_3 встречается в виде минерала валентинита в виде блестящих призм ромбической системы, и реже — сенармонтита с бесцветными или серыми октаэдрами, а также иногда покрывает различные руды сурьмы в виде землистого цвета налета — так называемой сурьмяной охры.

Нагревание Sb_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 656^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1456^\circ\text{C}$) сопровождается изменением цвета с белого на желтый. Плотность паров этого оксида при 800°C отвечает удвоенной формуле Sb_4O_6 , выше 1800°C — простой формуле. По строению структуры подобны P_4O_6 . Растворимость Sb_2O_3 в воде составляет при обычных условиях $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Оксид сурьмы(III) обладает *амфотерными* свойствами и реагирует со щелочами и кислотами:



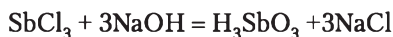
Нагреванием Sb_2O_3 (или Sb_2O_5) на воздухе может быть получен белый, почти нерастворимый в воде порошок состава Sb_2O_4 :



При сильном прокаливании он отщепляет кислород и переходит в Sb_2O_3 . Легко восстанавливается углем до металла. Сплавлением его со щелочами могут быть получены соли типа $\text{Me}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$. Как сам оксид Sb_2O_4 , так и производные от него соли содержат в составе одновременно трех- и пентавалентную сурьму и отвечают структурам $(\text{SbO})\text{SbO}_3$ и $\text{Me}_2(\text{SbO})\text{SbO}_4$, что было подтверждено результатами рентгеновского фазового анализа кристаллов. В структуре соединены друг с другом октаэдрические группировки $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}_6]$ и $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6]$.

Оксид Sb_2O_4 является наиболее устойчивым при высокой температуре и представляет аналогию со свинцовым суриком. Sb_2O_4 представляет нелетучий белый порошок, весьма трудно растворимый в кислотах и получающийся вместе с Sb_2O_3 при обжигании природной сернистой сурьмы. Sb_2O_4 обладает способностью соединяться со щелочами; при сплавлении с поташом получается белый продукт, растворимый в горячей воде и имеющий состав K_2SbO_5 . Это солеобразное вещество, по-видимому, является двойной сурьмяно-калиевой солью ортосурьмяной кислоты $(\text{SbO})\text{K}_2\text{SbO}_4$. Хлороводородная (соляная) кислота осаждает из раствора соль $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_9$, которую можно считать за двойную соль пиросурьмяной кислоты, а именно $(\text{SbO})_2\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. В природных условиях встречаются подобные двойные соли для кальция и для меди: ромеит $(\text{SbO})\text{CaSbO}_4$ и аммиолит $(\text{SbO})\text{CuSbO}_4$.

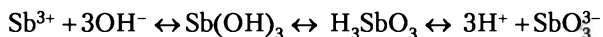
Гидроксид сурьмы(III) $\text{Sb}(\text{OH})_3$ получается в виде белого хлопьевидного осадка при действии щелочей на соли сурьмы(III):



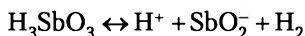
Он проявляет *амфотерные* свойства, т.е. легко растворяется как в избытке щелочи, так и в кислотах. При стоянии

в воде легко переходит в кристаллический Sb_2O_3 . Для этого соединения характерен продукт частичного обезвоживания — $\text{SbO}(\text{OH})$. Отвечающий ему радикал — SbO^+ (*антимонил*) часто входит как таковой в состав солей и играет в них роль одновалентных металлов.

Гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ способен диссоциировать одновременно по следующей суммарной схеме:



При добавлении к раствору кислот равновесие смещается влево и образуются соли катиона Sb^{3+} , а при добавлении щелочей равновесие смещается вправо и получают соответственно *антимониты*: соли с катионом SbO^+ . Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по схеме



причем получают соли очень слабой *метасурьмянистой кислоты* HSbO_2 .

Для антимонитов щелочных металлов характерны типы соединений: $\text{Me}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$, MeSbO_2 , $\text{Me}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ и $\text{Me}_2\text{Sb}_6\text{O}_{10}$. Преимущественно с калием и натрием образуются соли метасурьмянистой кислоты, например $\text{NaSbO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующейся в блестящих октаэдрах. Известны также соли $\text{NaSbO}_2 \cdot 2\text{HSbO}_2$ и $\text{KSbO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$, которые, по-видимому, можно рассматривать как двойные соли (калиево-сурьмяные) ортосурьмянистой кислоты.

Соответствующая *метасурьмянистая кислота* (по аналогии с названиями фосфорных кислот) HSbO_2 не получена. Известны *орто*- и *пиросурьмянистые кислоты*: H_3SbO_3 получается в виде тонкого белого порошка при действии азотной кислоты на раствор двойной соли винной кислоты $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а если подвергнуть щелочной раствор трехсернистой сурьмы действию медного купороса, то образуется кислота $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_3$, по брутто-формуле суммарно как бы состоящая из двух кислот HSbO_2 и H_3SbO_3 , где атомы сурьмы в степени окисления +3.

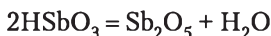
Устойчивость солей с катионом Sb^{3+} не велика. Известны лишь единичные представители соединений. Растворимые производные Sb^{3+} легко разлагаются водой с выделением основных солей. Хотя соли кислородных кислот для Sb^{3+} не характерны, растворением сурьмы (или Sb_2O_3) в горячей концентрированной серной кислоте все же может

быть получен нормальный сульфат сурьмы — $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. С небольшим количеством воды эта соль образует кристаллогидрат; при разбавлении раствора получают сульфат антимиона ($\text{SbO})_2\text{SO}_4$. Несколько более устойчивы в растворе двойные соли типа $\text{Me}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$. Нитрат $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ может быть получен взаимодействием SbCl_3 с AgNO_3 в ацетоне. Под действием следов воды он переходит в основной нитрат. Образующийся при нагревании смеси Sb_2O_3 с P_2O_5 ортофосфат сурьмы SbPO_4 обладает высокой термической устойчивостью (не разлагается даже при 1200°C).

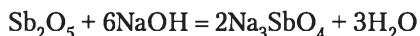
Весьма характерна для сурьмы смешанная виннокислая соль антимиона и калия состава $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соль эта («рвотный камень») легко образуется при кипячении Sb_2O_3 с раствором кислого виннокислого калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (винная кислота двухосновна) и представляет собой бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде. Она находит применение в медицине и красильном производстве.

С точки зрения окислительно-восстановительных свойств сурьмянистая кислота типичным восстановителем не является, хотя ее окисление в щелочной среде происходит довольно легко.

Высший оксид сурьмы — *сурьмяный ангидрид* Sb_2O_5 — может быть получен осторожным нагреванием его гидрата при 275°C , образующегося при окислении элементарной сурьмы крепкой азотной кислотой:



Желтый порошок сурьмяного ангидрида очень мало растворим в воде. Пентаоксид Sb_2O_5 обладает, главным образом, *кислотными* свойствами:



и является окислителем:



В азотной кислоте ангидрид совершенно нерастворим, в хлороводородной (соляной) кислоте растворяется, хотя и медленно; при нагревании с хлоридом аммония (нашатырем) NH_4Cl способен улетучиваться.

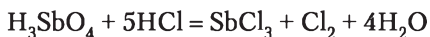
Для Sb_2O_5 определенные гидратные формы не характерны, и его белый аморфный осадок структурно может быть записан, как $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Он изменяет свой состав в зависимости от условий синтеза и выделения. Известны

три гидрата сурьмяного ангидрида, обладающих составом, отвечающим гидратам фосфорного ангидрида. *Ортосурьмяная кислота* H_3SbO_4 получается из Sb_2O_3 при окислении его концентрированной азотной кислотой, соли которой называются *антимонаты(V)* или просто антимонаты. При 175°C ортосурьмяная кислота превращается в *метасурьмяную кислоту* HSbO_3 . Оба гидрата — белые порошки, растворимые в водных растворах гидроксида калия и трудно растворимые в воде; при более сильном нагревании превращаются в ангидрид. *Пиросурьмяная кислота* $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ получается при действии горячей воды на пентахлорид сурьмы в виде белого осадка, который после высушивания на воздухе имеет состав $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при 100°C превращается в безводную кислоту, которая при 200°C и даже просто при стоянии под слоем воды со временем превращается в метасурьмяную кислоту. Пиросурьмяная кислота растворимее в воде, чем ортосурьмяная; она способна растворяться также в холодном нашатырном спирте (водном растворе аммиака), к чему ортосурьмяная кислота не способна.

Соли известны только для мета- и пиросурьмяной кислот. Натриевая и калиевая метасурьмяные соли (антимонаты) получают при сплавлении с соответствующей селитрой порошка металлической сурьмы (или из сернистой сурьмы). Обычно выделенный из раствора антимонат калия содержит воду $2\text{KSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При 185°C соль теряет часть воды и превращается в $\text{KSbO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соответствующая натриевая соль имеет состав $2\text{NaSbO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который при 200°C теряет $2\text{H}_2\text{O}$ и делается безводной солью только при красном калении. Даже угольная кислота способна разлагать эти соли: если пропускать CO_2 через раствор калиевой соли, то получается труднорастворимый осадок соли $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Если растворить метасурьмяную кислоту в горячем водном растворе аммиака, то при охлаждении кристаллизуется аммонийная соль $(\text{NH}_4)\text{SbO}_3$, трудно растворимая на холоде.

Соли сурьмяной кислоты получают обычно от *гексагидроксурьмяной кислоты* $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, отвечающей гидратированной мета-форме $\text{HSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Подобно фосфатам и арсенатам, антимонаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде.

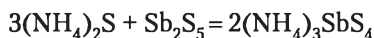
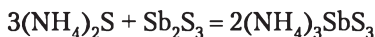
Окислительные свойства сурьмяной кислоты заметно проявляются лишь в кислой среде, причем она способна окислить HI до I_2 и даже HCl до Cl_2 :



Взаимодействие с неметаллами

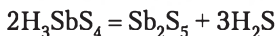
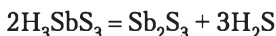
Весьма характерные для сурьмы сернистые соединения могут быть получены как взаимодействием этого элемента с серой при нагревании, так и обменным разложением в растворах. Полученный из элементов (сухим путем) сульфид Sb_2S_3 представляет собой серо-черное кристаллическое вещество. Из растворов Sb_2S_3 и Sb_2S_5 выделяются в виде оранжево-красных порошков. Эти сульфиды нерастворимы в воде и в разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями).

Сульфиды сурьмы проявляют некоторую аналогию свойств с оксидами. Подобно тому, как оксиды Sb при взаимодействии со щелочами образуют соли кислот H_3SbO_3 или H_3SbO_4 , их сернистые аналоги реагируют с растворимыми сульфидами металлов с получением солей соответствующих *тиокислот* (т.е. кислот, в которых кислород замещен на серу), например, по реакциям:

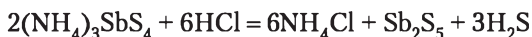


Соли тиосурьмянистой H_3SbS_3 и тиосурьмяной H_3SbS_4 кислот вполне устойчивы. Как правило, они имеют желтый или красный цвет. Такие соли с катионами Na^+ , K^+ и NH_4^+ в воде хорошо растворимы, большинство остальных — плохо.

В отличие от соответствующих солей, свободные тиокислоты неустойчивы и разлагаются на сульфиды(III) или (V) и сероводород, например, по схемам:

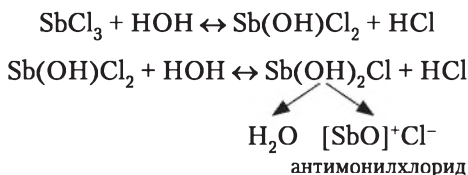


Поэтому при подкислении раствора тиосоли отвечающий ей сульфид выпадает в осадок по уравнению реакции



Галогениды сурьмы легко образуются при прямом взаимодействии элементов. Практически приходится иметь дело почти исключительно с хлоридами элемента. При обычных условиях SbCl_3 жидкое вещество, а SbCl_5 — твердое. Все хлориды бесцветны и хорошо растворимы в воде, но подвергаются сильному гидролизу. Так как основные свойства $\text{Sb}(\text{OH})_3$ выражены значительно сильнее, чем у $\text{As}(\text{OH})_3$,

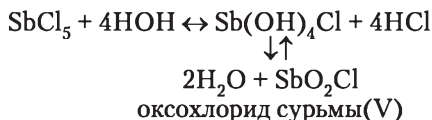
гидролиз SbCl_3 протекает с образованием не свободного основания, а основных солей по схемам:



Образующиеся основные соли типа $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl}$ легко отщепляют молекулу воды, переходя в нерастворимые хлориды антимонила (хлороксид сурьмы).

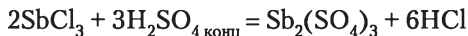
$[\text{SbO}]^+$ именуют *антимонил-радикалом*. В простейшем случае SbOCl — хлорид антимонила. В настоящее время доказано методом рентгеноструктурного анализа, что фрагментов $[\text{SbO}]^+$ нет, а существует слоистая структура $[\text{Sb} - \text{O}]_n$, где каждый атом сурьмы пространственно связан с тремя или четырьмя атомами кислорода и где слои разделены атомами хлора или галогенов.

Гидролиз SbCl_5 и других галогенопроизводных Sb(V) сопровождается образованием основной соли:



С хлоридами некоторых одновалентных металлов галогениды Sb(V) способны образовывать комплексные соединения, главным образом, типов: $\text{Me}[\text{SbHal}_4]$ и $\text{Me}[\text{SbHal}_6]$.

Получать SbCl_3 легко, растворяя Sb_2S_5 в горячей концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте. Взаимодействие SbCl_3 с концентрированной серной кислотой протекает согласно уравнению



Молекулы тригалогенидов SbHal_3 имеют структуры треугольных пирамид с атомом сурьмы в вершине и углом валентных связей $\text{Hal} - \text{Sb} - \text{Hal}$ около 100° .

Окрашенным из рассматриваемых соединений является только красного цвета йодид SbI_3 , для которого известна и менее устойчивая желтая модификация.

Растворимость SbF_3 в воде исключительно велика (4 : 1 по массе). Для него характерно комплексообразование с солями одновалентных металлов. Наиболее обыч-

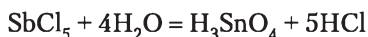
ным типом образующихся комплексов является структура с одновалентным металлом $\text{Me}[\text{SbF}_4]$. Известны также соли типов $\text{Me}_2[\text{SbF}_5]$ и $\text{Me}_2[\text{Sb}_2\text{F}_7]$. Ион $[\text{SbF}_5]^{2-}$ имеет просторанственную конфигурацию октаэдра, в котором одно из направлений отвечает свободной электронной паре центрального атома, а в ионе $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^{2-}$ два таких октаэдра связаны одним общим атомом фтора.

Расплавленный трихлорид SbCl_3 хорошо растворяет многие неорганические соединения. То же относится к SbBr_3 . Подобно хлоридам, бромиды и йодиды способны образовывать комплексы с соответствующими солями одновалентных металлов. Водой бромиды и йодиды разлагаются аналогично хлоридам.

Пентафторид SbF_5 бесцветен, является окислителем. Фторид сурьмы(V) гидролизуетсЯ значительно меньше соответствующего хлорида. Для него известен твердый кристаллогидрат $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющийся, вероятно, пентафторгидроксоантимонатом оксония $[\text{H}_3\text{O}][\text{SbF}_5\text{OH}]$. Были получены некоторые отвечающие ему по составу соли типа $\text{Me}[\text{SbF}_5\text{OH}]$. Пентахлорид сурьмы SbCl_5 может быть получен по реакции



Он представляет собой бесцветную жидкость ($T_{\text{пл}} = 3^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 140^\circ\text{C}$ с частичным отщеплением хлора), под уменьшенным давлением перегоняющуюся без разложения. С хлоридами ряда одновалентных металлов SbCl_5 образует довольно устойчивые комплексные соли типа $\text{Me}[\text{SbCl}_6]$. Будучи хлорангидридом сурьмяной кислоты, пентахлорид сурьмы разлагается водой по схеме



Эта реакция (во избежание восстановления сурьмы проводимая с водой, насыщенной хлором) является удобным практическим методом получения чистой сурьмяной кислоты. Пентахлорид сурьмы применяется в качестве хлорирующего реагента в органических синтезах.

При смешении бесцветных SbCl_3 и SbCl_5 образуется темно-коричневая жидкость, в которой имеет место равновесие, сильно смещенное влево:



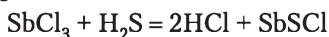
В присутствии CsCl или RbCl выделяются черно-фиолетовые кристаллы комплексных солей типа $\text{Me}_2[\text{SbCl}_6]$,

подтверждая возможность четырехвалентной сурьмы. Известны и бромиды аналогичного типа. Исследование таких солей показало, что они производятся не от четырехвалентной сурьмы, а содержат равное число атомов Sb(III) и Sb(V), т.е. правильнее описываются формулой вида $\text{Me}_3[\text{SbCl}_6] \cdot \text{Me}[\text{SbCl}_6]$. В растворе они легко распадаются на соответствующие производные трех- и пятивалентной сурьмы.

Бромиды и йодиды SbHal_5 в свободном состоянии не получены. В виде комплексных солей типа $\text{Me}[\text{SbBr}_6]$ (и отвечающей им кислоты состава $\text{HSbBr}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) известен бромид пятивалентной сурьмы. Для ее йодида получена лишь соль $\text{Cs}[\text{SbI}_6]$.

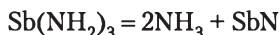
Для всех рассмотренных выше галогенидов сурьмы характерна склонность к реакциям присоединения. Проявляется она по отношению к самым разнообразным веществам. Например, известны продукты составов: $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NOCl}$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{NO}_2$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{SO}_2$, $\text{SbF}_5 \cdot \text{SF}_4$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{ICl}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ и т.д. Некоторые из этих аддуктов весьма устойчивы. Так, соединение состава $\text{SbCl}_5 \cdot 6\text{NH}_3$ может быть даже возогнано.

Для сурьмы известны соответствующие солям антимонила тиосоединения, например, красно-коричневый хлористый тиоантимонил SbSbCl и т.д. Эти очень устойчивые по отношению к воде вещества могут быть получены действием газообразного сероводорода на соответствующий галогенид SbHal_3 , например, по реакции



Сероводород в этом случае реагирует аналогично воде. Подобным же образом при взаимодействии SbCl_5 и H_2S получается бесцветный тиохлорид SbSbCl_3 .

Нитрид сурьмы образуется в результате разложения амида по суммарной схеме



Оранжевого цвета нитрид SbN начинает разлагаться при 550°C . Он очень чувствителен к присутствию влаги.

Висмут

Последний элемент группы 15 висмут характеризуется преобладанием металлических свойств над неметаллическими. Висмут проявляет валентности 2, 3 и 5. Соединения висмута низших валентностей имеют основной характер, высших — кислотный.

Соединения с водородом

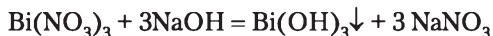
Гидрид висмута(III) BiH_3 (висмутин, висмутистый водород) — очень неустойчивый газ с $T_{\text{жип}} = 22^\circ\text{C}$, медленно разлагающийся даже при обычной температуре. Горит серым пламенем. Получают висмутин растворением висмут-магниевого сплава Mg_3Bi_2 в хлороводородной (соляной) кислоте. В чистом виде (без избытка водорода) не был получен. Из-за своей чрезвычайной неустойчивости до сих пор почти не изучен.

Соединения с кислородом

Из кислородных соединений висмута наибольшее значение имеет *оксид* Bi_2O_3 , который встречается в природе в виде минерала бисмита или висмутовой охры. Bi_2O_3 легко образуется при нагревании элемента на воздухе и представляет собой твердое вещество желтого цвета, практически не растворимое в воде. Нагревание Bi_2O_3 ($T_{\text{пл}} = 825^\circ\text{C}$, $T_{\text{жип}} = 1890^\circ\text{C}$) сопровождается изменением цвета на красно-коричневый. Растворимость Bi_2O_3 в воде составляет при обычных условиях соответственно $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Оксид висмута применяется в производстве хрусталя, в качестве красителя цветного стекла и фарфора, для получения некоторых органических производных и в качестве катодов щелочных аккумуляторов.

Нагреванием Bi_2O_3 на воздухе может быть получен *оксид* состава Bi_2O_4 , который одновременно содержит трех- и пятивалентный висмут.

Гидроксид висмута(III) $\text{Bi}(\text{OH})_3$ — белый аморфный порошок с плотностью $4,36 \text{ г/см}^3$ получается действием водных растворов щелочей на соли висмута:



Гидроксид висмута(III) имеет *амфотерный* характер. Однако его кислотная функция выражена столь слабо, что обнаруживается лишь по незначительной растворимости этого гидроксида в крепких растворах сильных щелочей. Он растворяется в глицерине, хлориде аммония и в минеральных кислотах.

Для висмута характерен продукт частичного обезвоживания гидроксида — $\text{BiO}(\text{OH})$. Отвечающий ему радикал — BiO^+ (*висмутил*) часто входит как таковой в состав солей и играет в них роль одновалентных металлов.

Так как $\text{Bi}(\text{OH})_3$ обладает довольно сильными основными свойствами, устойчивость солей с катионом Bi^{3+}

возрастает. В частности, соли кислородсодержащих кислот для As^{3+} в свободном состоянии вообще не выделены, для Sb^{3+} известны лишь единичные их представители, в то время как бесцветный пентагидрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с трехвалентным висмутом является наиболее доступным соединением висмута. Растворимые производные Bi^{3+} легко разлагаются водой с выделением основных солей. Нитрат висмута может быть получен растворением металла в HNO_3 . Соль эта хорошо растворима в эфире и в ацетоне. При растворении в воде происходит сильный гидролиз этой соли с выделением в осадок основных солей переменного состава. Нагревание кристаллогидрата сопровождается отщеплением не только воды, но и части азотной кислоты с образованием в остатке нитрата висмутила — $(\text{BiO})\text{NO}_3$.

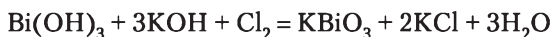
Бесцветные гигроскопичные кристаллы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ ($T_{\text{пл}} = 710^\circ\text{C}$) могут быть выделены из раствора, получающегося при взаимодействии висмута (или Bi_2O_3) с концентрированной серной кислотой. Сульфат висмута легко гидролизуетсся водой. С сернокислыми солями некоторых одновалентных металлов он образует комплексные сульфаты типов: $\text{Me}[\text{Bi}(\text{SO}_4)_2]$ и $\text{Me}_3[\text{Bi}(\text{SO}_4)_3]$. Из карбонатов висмута известно только производное висмутила состава $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, осаждающееся под действием водных растворов Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на растворы солей висмута.

Из солей наибольшее значение имеет основная азотнокислая соль висмутила приблизительного состава $(\text{BiO})\text{NO}_3 \cdot \text{BiO}(\text{OH})$, используемая в медицине при желудочных заболеваниях. Соль эта применяется также в косметической промышленности и при изготовлении красок для живописи.

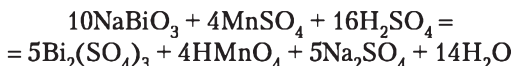
Параллельно с ослаблением кислотных и усилением основных свойств гидроксидов по ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ ослабляются восстановительные свойства, т.е. уменьшается тенденция элементов к переходу в соединения с их высшей валентностью. Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой окисляется значительно труднее. Сурьмянистая кислота типичным восстановителем не является, хотя окисление ее в щелочной среде идет довольно легко. Напротив, гидроксид висмута может быть окислен только в сильнощелочной среде и наиболее сильными окислителями.

При действии сильных окислителей (Cl_2 и т.п.) на суспензию гидроксида висмута в концентрированном

водном растворе NaOH или KOH образуются нерастворимые производные пятивалентного висмута (*висмутаты*), окрашенные в цвета от фиолетового до желтого. Состав их более или менее близок к формулам NaBiO_3 или KBiO_3 :



Висмутаты являются чрезвычайно сильными окислителями. В кислой среде двухвалентный марганец легко окисляется ими до семивалентного:



Производные пятивалентного висмута являются окислителями уже не только в кислой, но и в щелочной среде.

В чистом состоянии висмутаты имеют желтую окраску. Кроме них были получены оранжевые соли состава: $\text{Me}(\text{BiO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где Me: Ca или Ba) и черный AgBiO_3 . Имеется также указание на получение (спеканием Li_2O и Bi_2O_3 в атмосфере кислорода): Li_3BiO_4 , Li_5BiO_5 и Li_7BiO_6 . Существование HBiO_3 и Bi_2O_5 как индивидуальных соединений сомнительно.

Соединения с неметаллами

Весьма характерные для висмута *сернистые соединения* могут быть получены как взаимодействием этого элемента с серой при нагревании, так и обменным разложением в растворах. Полученный сухим путем (а также природный) Bi_2S_3 представляет собой серо-черное кристаллическое вещество. Из растворов Bi_2S_3 выделяется в виде коричнево-черного порошка. Этот сульфид нерастворим в воде и в разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями).

Сульфиды висмута проявляют некоторую аналогию свойств с его оксидами. Bi_2S_3 с растворимыми сернистыми солями практически не реагирует. Следовательно, этот сульфид ведет себя аналогично оксиду Bi_2O_3 .

При обычных условиях и при нагревании в отсутствие воздуха сульфид висмута устойчив. Известны другие сульфиды Bi_4S_4 и BiS_2 , а также селенид и теллурид висмута — Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . Эти соединения могут быть получены нагреванием смесей соответствующих элементов, взятых в стехиометрических количествах. Теллурид висмута ($T_{\text{пл}} = 580^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1172^\circ\text{C}$) используется в некоторых термоэлектрических устройствах. Его кристаллы имеют слоистую

структуру и обнаруживают резко различную электропроводность в направлениях, параллельном и перпендикулярном слоям. С повышением давления их температура плавления сначала возрастает (до 610°C при 15 тыс. атм.), а затем понижается (до 535°C при 50 тыс. атм.).

Галогениды висмута легко образуются при прямом взаимодействии элементов. Галогениды типа BiHal_3 известны для всех рассматриваемых галогенов, тогда как из представителей типа BiHal_5 более или менее устойчивы лишь производные фтора.

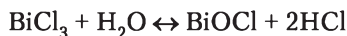
Практически приходится иметь дело почти исключительно с хлоридами элементов. При обычных условиях BiCl_3 твердое вещество. Этот хлорид бесцветен, хорошо растворим в воде, но подвергаются сильному гидролизу. С хлоридами некоторых одновалентных металлов он способен образовывать комплексные соединения, главным образом типа $\text{Me}[\text{BiCl}_4]$.

Для получения BiCl_3 либо гидроксид висмута растворяют в HCl , либо обрабатывают висмут «царской водкой». После упаривания остаток подвергают перегонке в отсутствие воздуха. Молекулы галогенида BiCl_3 имеют структуру треугольных пирамид с атомом висмута в вершине и углом валентных связей $\text{Cl} - \text{Bi} - \text{Cl}$ при ней около 100°. Окрашенными из галогенидов висмута являются желтый BiBr_3 и черный BiI_3 .

Так как основные свойства $\text{Bi}(\text{OH})_3$ выражены значительно сильнее, чем у $\text{As}(\text{OH})_3$, гидролиз BiCl_3 протекает с образованием не свободного основания, а основных солей по схемам:



Образующаяся основная соль $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ легко отщепляет молекулу воды, переходя в нерастворимый хлорид висмутила BiOCl (хлороксид Bi). Поэтому взаимодействие BiCl_3 с водой практически протекает по схеме



Подобно хлоридам, бромиды и йодиды способны образовывать комплексы с соответствующими солями одновалентных металлов. В частности, с производными типа $\text{Me}[\text{BiI}_4]$ приходится встречаться в аналитической практике. Водой бромиды и йодиды разлагаются аналогично хлоридам.

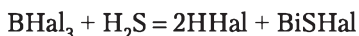
Пентафторид BiF_5 представляет собой бесцветное твердое вещество с $T_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 230^\circ\text{C}$. Этот фторид является достаточно сильным окислителем. BiF_5 возгоняется в виде белых игольчатых кристаллов при нагревании BiF_3 до 600°C в токе фтора. Соединение обладает сильным фторирующим действием, бурно реагирует с водой, а во влажном воздухе желтеет и затем белеет вследствие гидролиза.

Бромиды и йодиды висмута(V) в свободном состоянии не получены.

Для всех рассмотренных выше галогенидов висмута характерна склонность к реакциям присоединения. Проявляется она по отношению к самым разнообразным веществам. Например, известны продукты составов: $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ и т.д. Некоторые из этих продуктов присоединения весьма устойчивы.

Для висмута описано получение (тремя различными способами) черного тетрахлорида Bi_2Cl_4 ($T_{\text{пл}} = 163^\circ\text{C}$). Однако более поздние исследования показали, что в системе $\text{BiHal}_3 - \text{Bi}$ существует только один субгалогенид — BiHal (предположительно в форме Bi_nHal_n , где $n = 2, 3$ или 4). Черный хлорид устойчив на воздухе, но выше 320°C распадается на BiCl_3 и Bi . Его образованием обусловлена, по-видимому, хорошая растворимость Bi в расплавленном BiCl_3 .

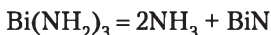
Для висмута известны также соответствующие солям висмутила тиосоединения, например, серого цвета хлорид тиовисмутила BiSCl и т.д. Подобные очень устойчивые по отношению к воде вещества могут быть получены действием газообразного сероводорода на соответствующий тригалогенид висмута BiHal_3 по реакции



Сероводород в этом случае реагирует аналогично воде.

Производные висмута типа BiSeHal (где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получают путем нагревания смеси соответствующего галогенида с селеном или теллуром в отсутствие воздуха. Для висмута таким образом были получены BiSeHal (где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и BiTeHal (где $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$).

Нитриды для висмута не характерны. Они образуются в результате разложения соответствующего амида по суммарной схеме:



При нагревании малоустойчивый черно-коричневый нитрид BiN разлагается со взрывом.

Применение

Азот — самый дешевый из всех газов, химически инертный в обычных условиях. Его применяют для создания инертных неокислительных сред в химической технологии, в том числе при электролитическом получении металлов из расплавов. Выдающиеся произведения живописи и скульптуры помещают иногда в хранилищах и при транспортировке в закрытые футляры, заполненные азотом, чтобы предохранить их от влаги и от воздействия кислорода воздуха. Азотом наполняют некоторые автомобильные камеры, что продлевает срок их службы. Азотирование поверхности металлов придает им большую прочность и износостойкость, так как поверхностно образуются нитриды металлов, но эта реакция протекает только при высокой температуре. Большое (многоотнажное) применение нашел жидкий азот, особенно при изучении явления сверхпроводимости некоторых металлов, сплавов и оксидов.

Еще одно технологическое направление применения азота — синтез аммиака. Использование аммиака опередило открытие и синтез этого вещества. Как свидетельствуют исторические книги, нашатырь и нашатырный спирт (хлорид аммония и раствор аммиака в воде) были известны, добывались и применялись при лечении людей (стимуляция дыхания, сердечной деятельности) еще в Древнем Египте. Именно из аммиака получают в промышленности все остальные соединения азота. Используют также нехимическое свойство аммиака легко превращаться в жидкость при повышенном давлении. Испарение жидкого аммиака при понижении давления сопровождается сильным охлаждением окружающих предметов. Это свойство аммиака применяется в холодильных установках.

Из пяти оксидов азота два NO и NO_2 нашли широкое промышленное применение в ряде технологических производств, в том числе в производстве азотной кислоты. HNO_3 — один из самых важных окислителей и нитрующих реагентов. Первым ее приготовил в XVII в. И. Р. Глаубер, действуя серной кислотой на селитру KNO_3 . С помощью HNO_3 получают удобрения, красители, полимерные материалы, взрывчатые вещества. Атомы азота входят в структуру природных и синтетических полимеров от белка до нейлона и капрона, до неорганических каучуков (полисеронитрилхлорид). К нитридам относится самое твердое из всех веществ боразон (см. гл. 23).

Область применения соединений **фосфора** огромна. Определение А. Е. Ферсмана «Фосфор — элемент жизни...»

находит повсеместное подтверждение. Фосфорсодержащие соединения используются в сельском хозяйстве, медицине, фармакологии, научных исследованиях, пищевой и химической промышленности, строительстве, металлургии, технике, повседневном быту.

Большую часть (80–90%) добываемой фосфатной руды расходуют на получение удобрений. Первое искусственное фосфорное удобрение — суперфосфат — было получено в Англии в 1839 г. Лаузом, а в 1842 г. там же было организовано его первое промышленное производство. В России первое предприятие по производству суперфосфата появилось в 1868 г. Доля производства удобрений, содержащих в своем составе только один фосфор, уменьшается, все больше производится комплексных удобрений, содержащих два или три питательных элемента. Большая часть фосфорных удобрений, производимых в России, приходится на аммофос, диаммофос и нитрофоску. Ежегодное мировое производство фосфорных удобрений на начало XXI в. составило 41 млн т, а суммарное количество всех удобрений — 190 млн т. Основными производителями фосфорных удобрений являются Марокко, США и Россия, а основными потребителями — страны Азии, Латинской Америки и Западной Европы.

Фосфаты щелочных металлов необходимы для производства моющих средств. Металлурги иногда вводят фосфор в сплавы, что позволяет застывающему металлу немного расширяться и точно принимать очертания формы.

Около 97% добываемого **мышьяка** используют в виде его соединений. Чистый мышьяк применяют редко. За год во всем мире получают и используют всего несколько сотен тонн металлического мышьяка. Действие 3% мышьяка улучшает качество подшипниковых сплавов. Мышьяк высокой степени очистки применяют в производстве полупроводниковых приборов, в которых его сплавляют с кремнием или с германием. Мышьяк используют и в качестве легирующей добавки, которая придает «классическим» полупроводникам (Si, Ge) проводимость определенного типа.

Мышьяк как ценную присадку используют в цветной металлургии. Добавка к свинцу 0,2–1% As значительно повышает его твердость, что используется при производстве свинцовых аккумуляторов и кабелей. Уже давно заметили, что, если в расплавленный свинец добавить немного мышьяка, то при отливке дробы получаются шарики правильной сферической формы. Добавка 0,15–0,45% мышьяка

в медь увеличивает ее прочность на разрыв, твердость и коррозионную стойкость при работе в загазованной среде. Кроме того, мышьяк увеличивает текучесть меди при литье, облегчает процесс волочения проволоки. Добавляют мышьяк в некоторые сорта бронз, латуней, баббитов, типографских сплавов. И в то же время мышьяк очень часто вредит металлургам. В производстве стали и многих цветных металлов специально усложняют процесс, чтобы удалить из металла весь мышьяк. Присутствие мышьяка в руде делает производство вредным: во-первых, для здоровья людей; во-вторых, для металла — значительные примеси мышьяка ухудшают свойства почти всех металлов и сплавов.

Широкое применение имеют различные соединения мышьяка, которые ежегодно производятся десятками тысяч тонн. Оксид As_2O_3 применяют в стекловарении в качестве осветлителя стекла. Еще древним стеклоделам было известно, что белый мышьяк делает стекло «глухим», т.е. непрозрачным. Однако небольшие добавки этого вещества, напротив, осветляют стекло. Мышьяк и сейчас входит в рецептуры некоторых стекол, например, так называемого «венского» стекла для термометров.

Соединения мышьяка применяют в качестве антисептика для предохранения от порчи и консервирования шкур, мехов и чучел, для пропитки древесины, как компонент необрастающих красок для днищ судов. В этом качестве используют соли мышьяковой и мышьяковистой кислот: Na_2HAsO_4 , PbHAsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ и др. Биологическая активность производных мышьяка заинтересовала ветеринаров, агрономов, специалистов санэпидслужбы. В итоге появились мышьяк-содержащие стимуляторы роста и продуктивности скота, противоглистные средства, лекарства для профилактики болезней молодняка на животноводческих фермах. Соединения мышьяка (As_2O_3 , Ca_3As_2 , Na_3As , «парижская зелень») используются для борьбы с насекомыми, грызунами, сорняками. Раньше такое применение было широко распространено, особенно при обработке фруктовых деревьев, табачных и хлопковых плантаций, для избавления домашнего скота от вшей и блох, стимулирования прироста в птицеводстве и свиноводстве, а также высушивания хлопчатника перед уборкой. Еще в Древнем Китае оксидом мышьяка обрабатывали рисовые посевы, чтобы уберечь их от крыс и грибковых заболеваний и таким образом поднять урожай. В настоящее время из-за ядовитости соединений мышьяка их использование в сельском хозяйстве ограничено.

Среди боевых отравляющих веществ числится арсин, или мышьяковистый водород AsH_3 . Концентрация его 0,005 г/л убивает все живое мгновенно. Протivoгаз от арсина не защитит. Считается, что молекулы арсина блокируют молекулы фермента эритроцитов каталазы, из-за чего в крови накапливается H_2O_2 , разрушающая состав крови. Арсениды многих элементов, из которых получают арсин в реакции с H_2O , относятся к числу отравляющих веществ (ОВ) общего действия. К веществам раздражающего действия принадлежат дифенилхлорарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ и дифенилцианарсин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$. Среди ОВ кожно-нарывного действия числится мышьяксодержащее соединение люизит, реагирующий с SH -группами ферментов и нарушающий течение многих биохимических процессов.

Самая перспективная область применения мышьяка — полупроводниковая техника. Арсенид галлия GaAs и арсенид индия InAs применялись при создании первых полупроводниковых лазеров. По сравнению с классическими полупроводниками (германием и кремнием) арсениды с элементами группы 13 обладают двумя преимуществами: ширину запрещенной зоны и подвижность носителей заряда в них можно варьировать в более широких пределах. А чем подвижнее носители заряда, тем при больших частотах может работать полупроводниковый прибор. Ширина запрещенной зоны зависит от назначения прибора. Для выпрямителей и усилителей, работающих при повышенной температуре, применяют материал с большой шириной запрещенной зоны, а для приемников инфракрасного излучения — с малой. Мышьяк придает полупроводникам (Si , Ge) проводимость определенного типа.

Ограниченное применение находит мышьяк в медицине. Изотопы мышьяка ^{72}As , ^{74}As и ^{76}As с удобными для исследований периодами полураспада (26 ч, 17,8 сут. и 26,3 ч соответственно) применяются для диагностики различных заболеваний. Мышьяк используют в стоматологами для «убивания» нервов в корнях зубов. Полимерные препараты сальварсан и неосальварсан, содержащие мышьяк, применяются для лечения малярии, возвратного тифа и других болезней. Установлено, что мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , арсенит калия KAsO_2 , гидроарсенат натрия $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в минимальных дозах тормозят окислительные процессы в организме человека и усиливают кроветворение.

Металлическая **сурьма** из-за своей хрупкости применяется редко, но при добавлении к олову или свинцу увели-

чивает их твердость и при этом не окисляется при обычных условиях. Известно около двухсот сплавов, в которые входит сурьма. Наиболее известные из них — твердый свинец (гартблей), типографический металл, подшипниковые сплавы.

Гартблей, твердый свинец легированный сурьмой (от 5 до 15%) используется в химической промышленности, машиностроении, а также для изготовления труб при транспортировке агрессивных жидкостей. Из него делают оболочки телеграфных, телефонных и электрических кабелей, электроды, пластины аккумуляторов. Добавляют сурьму к свинцу, направляемому на изготовление пуль. Сурьма расширяется при нагревании, благодаря этому ее свойству, типографский металл — сплав свинца (82%), олова (3%) и сурьмы (15%) — хорошо заполняет формы при изготовлении шрифтов и дает четкие оттиски. Сурьма придает типографскому металлу твердость, ударную стойкость и износостойкость.

Подшипниковые металлы — сплавы сурьмы с оловом, свинцом, медью, к которым добавляются цинк и висмут. Эти сплавы легкоплавки, из них делают вкладыши подшипников. Наиболее распространенные из них — баббиты — содержат от 4 до 15% сурьмы и применяются в станкостроении, на железнодорожном и автомобильном транспорте. Подшипниковые металлы обладают достаточной твердостью, большим сопротивлением к стиранию, высокой коррозионной стойкостью. Широкое применение в технике находят соединения сурьмы, используемые в производстве огнеупорных красок и тканей. Краска «Сурьмин», основу которой составляет Sb_2O_3 , применяется для окраски подводной части кораблей. Оксид Sb_2O_3 применяется в производстве пластмасс, полимерных композиций, шин, спичек и пиротехники, в стекольном, кожевенном и текстильном производствах; в качестве добавок, придающих изделиям и конструкциям огнестойкие свойства. Пентаоксид Sb_2O_5 применяют для вулканизации каучука.

Традиционные потребители *висмута* — металлургическая, фармацевтическая и химическая промышленность. В последние десятилетия к ним прибавились ядерная техника и электроника.

Чтобы спаять стекло с металлом, используют легкоплавкие сплавы на висмутовой основе. Подобные же сплавы (с кадмием, оловом, свинцом) применяют в автоматических огнетушителях. Как только температура окружающей среды достигает 70°C , плавится пробка из висмута-

вого сплава (49,41% Bi, 27,67% Pb, 12,88% Sn и 10,02% Cd) и огнетушитель срабатывает автоматически.

Легкоплавкость висмута востребована в ядерной энергетике. Только бериллию из всех металлов уступает висмут по способности рассеивать тепловые нейтроны, почти не поглощая их при этом. Висмут используют в качестве теплоносителя и охлаждающего агента в ядерных реакторах. Иногда в «горячей зоне» реактора помещают уран, растворенный в жидком висмуте. Первым способом извлечения плутония из облученного урана был метод осаждения плутония с фосфатом висмута. Совместно с фтористым литием LiF эта соль работала в первых промышленных установках по производству плутония.

С помощью висмута получают изотоп полоний-210, служащий источником энергии на космических кораблях. Слиянием ядер двух изотопов ^{83}Bi и ^{30}Zn был получен новый химический элемент Z 113, имеющий в ядре 113 протонов (Япония), который размещен в седьмом периоде Периодической системы элементов и условно назван первооткрывателями джапанием в честь Японии.

Применение висмута в металлургии тоже довольно обширно. Кроме упоминавшихся легкоплавких сплавов и припоев, висмут (примерно 0,01%) используют в сплавах на основе алюминия и железа. Эта добавка улучшает пластические свойства металла, упрощает его обработку. Некоторые висмутовые сплавы обладают уникальными магнитными свойствами. Сильные постоянные магниты делают из сплава, состав которого определяется формулой MnBi . А сплав состава 88% Bi и 12% Sb в магнитном поле обнаруживает аномальный эффект магнитосопротивления; из этого сплава изготавливают быстродействующие усилители и выключатели. Многие сплавы висмута при низкой температуре приобретают свойство сверхпроводимости. Широкому применению висмута в металлургии и электронике способствовало то, что висмут — наименее токсичный из всех тяжелых металлов.

Из соединений висмута шире всего используют Bi_2O_3 . Так, этот оксид применяют в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также как антисептическое и заживляющее раны средство.

В производстве полимеров Bi_2O_3 служит катализатором; его используют, в частности, для получения акрило-

вых полимеров, а также в производстве эмалей, фарфора и стекла — главным образом в качестве флюса, понижающего температуру плавления смеси неорганических веществ, из которой образуются эмаль, фарфор или стекло. Соли висмута находят применение при производстве перламутровой губной помады и красок для дорожных знаков, которые «загораются» в лучах автомобильных фар.

Если в прошлом висмут считался малоценным металлом с ограниченной сферой применения, то сейчас он нужен всем странам с высокоразвитой промышленностью. Поэтому и спрос на него продолжает расти. За последние 40 лет цена висмута на мировом рынке выросла в шесть раз.

Физиологическое воздействие

Азот является элементом, необходимым для существования животных и растений, он входит в состав белков (16—18% по массе), аминокислот, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина и др. В связи с этим значительное количество связанного азота содержится в живых организмах, «мертвой органике» и дисперсном веществе морей и океанов. Это количество оценивается примерно в $1,9 \cdot 10^{11}$ т. В результате процессов гниения и разложения азотсодержащей органики при условии благоприятных факторов окружающей среды могут образовываться природные залежи полезных ископаемых, содержащие азот, например «чилийская селитра» (нитрат натрия с примесями других соединений), «индийская селитра» (нитрат калия).

Фиксация атмосферного азота в природе происходит по двум основным направлениям: абиогенному и биогенному. Первый путь включает главным образом реакции азота с кислородом. Так как азот химически инертен, то для его окисления требуется большое количество энергии (высокая температура). Эти условия достигаются при разрядах молний, когда температура достигает $25\,000^\circ\text{C}$ и более. При этом происходит образование различных оксидов азота. Существует также вероятность, что абиотическая фиксация происходит в результате фотокаталитических реакций на поверхности полупроводников или широкополосных диэлектриков (песок пустынь).

Однако основная часть молекулярного азота (около $1,4 \cdot 10^8$ т/год) фиксируется биотическим путем. Долгое время считалось, что связывать молекулярный азот могут только небольшое количество видов микроорганизмов (хотя

и широко распространенных на поверхности Земли): бактерии *Azotobacter* и *Clostridium*, клубеньковые бактерии бобовых растений *Rhizobium*, цианобактерии *Anabaena*, *Nostoc* и др. В настоящее время известно, что этой способностью обладают многие другие организмы в воде и почве, например актиномицеты в клубнях ольхи и других деревьев (всего 160 видов). Они превращают молекулярный азот в соединения аммония (NH_4^+). Этот процесс требует значительных затрат энергии (для фиксации 1 г атмосферного азота бактерии в клубеньках бобовых расходуют порядка 167,5 кДж, т.е. окисляют примерно 10 г глюкозы). Таким образом, видна взаимная польза от симбиоза растений и азотфиксирующих бактерий — первые предоставляют вторым «место для проживания» и снабжают полученным в результате фотосинтеза «топливом» — глюкозой, вторые обеспечивают необходимым растениям азот в усвояемой ими форме.

Азот в форме аммиака и соединений аммония, получающийся в процессах биогенной азотфиксации, быстро окисляется до нитратов и нитритов (этот процесс носит название нитрификации). Последние, не связанные тканями растений (и далее по пищевой цепи травоядными и хищниками), недолго остаются в почве. Большинство нитратов и нитритов хорошо растворимы, поэтому они смываются водой и в конце концов попадают в мировой океан (этот поток оценивается в $2,5\text{--}8 \cdot 10^7$ т/год).

Азот, включенный в ткани растений и животных, после их гибели подвергается аммонификации (разложению содержащих азот сложных соединений с выделением аммиака и ионов аммония) и денитрификации, т.е. выделению атомарного азота, а также его оксидов. Эти процессы целиком происходят благодаря деятельности микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях.

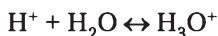
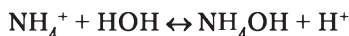
В отсутствие деятельности человека процессы связывания азота и нитрификации практически полностью уравновешены противоположными реакциями денитрификации. Часть азота поступает в атмосферу из мантии с извержениями вулканов, часть — прочно фиксируется в почвах и глинистых минералах. Кроме того, постоянно совершается утечка азота из верхних слоев атмосферы в межпланетное пространство.

Искусственная фиксация азота и внесение в почву огромного количества азотсодержащих веществ — самое грубое и значительное вмешательство человека в круговорот веществ в природе. В настоящее время азотные удобре-

ния — не только вещества плодородия, но и загрязнители окружающей среды. Они вымываются из почвы в реки и озера, вызывая вредное цветение водоемов, разносятся воздушными потоками. В подземные воды уходит до 13% азота, содержащегося в минеральных удобрениях. Азотные соединения, особенно нитраты, вредны для людей и могут быть причинами отравлений.

При повышенном давлении при погружении водолазов возрастает концентрация растворенного азота в белковых и жировых тканях организма, что приводит к так называемому азотному наркозу (нарушаются координация движений, сознание). Поэтому в скафандры водолазов подается гелио-кислородная смесь.

Аммиак NH_3 при вдыхании оказывает возбуждающее действие на дыхательный центр, а при больших концентрациях вызывает удушье. Он является ядом крови — меняет состав крови, уменьшая число эритроцитов. В медицинской практике первой помощи для выведения человека из обморочного состояния используется 10%-ный водный раствор аммиака — нашатырный спирт. Хлорид аммония NH_4Cl назначается в качестве диуретического (мочегонного) средства, что обусловлено реакцией образования мочевины $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$:



Избыток H_3O^+ и мочевины выводятся через почки из организма. «Веселящий газ» N_2O используют для наркоза. Среди лекарственных средств известны нитрит натрия NaNO_2 и нитроглицерин $\text{CH}_2(\text{ONO}_2) - \text{CH}(\text{ONO}_2) - \text{CH}_2(\text{ONO}_2)$. Нитриты применяют как консерванты, но они токсичны (способствуют окислению аминокрупп).

Фосфор присутствует в живых клетках в виде орто- и пиррофосфорной кислот, входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, коферментов, ферментов. Без фосфорорганических соединений не мог бы идти процесс обмена веществ в тканях мозга. Фосфорсодержащий фермент фосфоорилаза способствует не только распаду, но и синтезу полисахаридов в мозгу. В процессе окисления углеводов в тканях мозга важную роль играют дифосфопиридиннуклеотид и неорганический

фосфат. Другой важнейший процесс — сокращение мышц — поддерживается энергией, выделяющейся в реакциях с участием аденозинтрифосфатов (АТФ). При сокращении мышцы молекула АТФ распадается на аденозиндифосфат и неорганическую фосфорную кислоту. При этом освобождается энергия. О важнейшей роли этих веществ свидетельствует то, что в мышечной ткани постоянно поддерживается определенный уровень АТФ. Такие вещества, как жирные кислоты и сахара, в организме человека не могут обходиться без фосфорилирования и не могут быть непосредственно использованы в качестве источника энергии.

Тело человека содержит в среднем 1,5 кг фосфора, из которых 1,4 кг приходится на кости, около 130 г на мышцы и 12 г на нервы и мозг. Зубная эмаль соответствует составу фторапатита.

Основную роль в превращениях соединений фосфора в организме человека и животных играет печень. Обмен фосфорных соединений регулируется гормонами и витамином *D*. Суточная потребность человека в фосфоре 1–2 г. При недостатке фосфора в организме развиваются различные заболевания костей. Таким образом, фосфор является жизненно необходимым элементом, в том числе и для растений. Чтобы содержание фосфора при выращивании сельскохозяйственных культур оставалось в норме, необходимо на 10 кг почвы вносить с удобрениями 0,1–0,2 кг H_3PO_4 ежегодно. Это делает необходимым внесение в почву фосфорсодержащих удобрений.

Красный фосфор практически нетоксичен, однако пыль красного фосфора, попадая в легкие, вызывает пневмонию при постоянном воздействии.

Белый фосфор очень ядовит, растворим в липидах (жирах). Смертельная доза белого фосфора — 50–150 мг. Попадая на кожу, белый фосфор вызывает тяжелые ожоги. Острые отравления фосфором проявляются жжением во рту и желудке, головной болью, слабостью, рвотой. Через двое-трое суток развивается желтуха. Для хронических форм характерны нарушение кальциевого обмена, поражение сердечно-сосудистой и нервной систем. Первая помощь при остром отравлении — промывание желудка, слабительное, очистительные клизмы, внутривенное введение растворов глюкозы. При ожогах кожи надо обрабатывать пораженные участки растворами медного купороса или соды. ПДК паров фосфора в воздухе — 0,03 мг/м³.

Многие соединения фосфора отличаются высокой токсичностью. К боевым отравляющим веществам относятся сложные эфиры фосfonoвой кислоты: зарин, зоман, табун. Высокой токсичностью обладает фосфин PH_3 .

Мышьяк в количестве $1 \cdot 10^{-6}\%$ содержат ткани печени, почки, селезенка, легкие, кости, волосы. Больше всего накапливается мышьяка в волосах и костях, что используется в судебной экспертизе при выяснении вопроса, имело ли место отравление мышьяком. Имеются данные о положительном влиянии на рост человека арсенита натрия. Препараты новоарсенол и осарсол показаны при лечении тяжелых инфекционных заболеваний. Однако в больших дозах все соединения мышьяка очень ядовиты.

При остром отравлении мышьяком наблюдаются рвота, боли в животе, понос, угнетение центральной нервной системы. Сходство симптомов отравления мышьяком с симптомами холеры длительное время позволяло использовать соединения мышьяка (чаще всего As_2O_3) в качестве смертельного яда (яды Клеопатры, яды Локусты в Риме). В России закон, запрещающий использовать мышьяк, был издан в январе 1733 г. (в царствование Анны Иоанновны). Во Франции порошок As_2O_3 за высокую «эффективность» получил обиходное название «наследственный порошок» (фр. *poudre de succession*). Существует предположение, что соединениями мышьяка был отравлен Наполеон на острове Св. Елены. Однако в 1832 г. появилась надежная качественная реакция на мышьяк — проба Марша, значительно повысившая эффективность раскрытия отравлений.

Помощь и противоядия при отравлении мышьяком: прием водных растворов тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, промывание желудка, прием молока и творога; специфическое противоядие — унитиол. ПДК в воздухе для мышьяка — $0,5 \text{ мг/м}^3$. Работают с мышьяком в герметичных боксах, используя защитную спецодежду. Из-за высокой токсичности соединения мышьяка использовались Германией как отравляющие вещества в Первую мировую войну, в частности люизит.

При избытке мышьяка в почве и воде он накапливается в щитовидной железе у людей и вызывает эндемический зоб. Мышьяк в малых дозах канцерогенен, его использование в качестве лекарства, «улучшающего кровь» (так называемый белый мышьяк, например «Таблетки Бло с мышьяком» и др.), продолжалось до середины 1950-х гг., что внесло «весомый вклад» в рост онкологических заболеваний.

Широкую огласку получила техногенная экологическая катастрофа на юге Индии — из-за повышенного отбора воды из водоносных горизонтов мышьяк стал поступать в питьевую воду. Это вызвало токсическое и онкологическое поражение десятков тысяч людей.

Содержание **сурьмы** (на 100 г сухого вещества) составляет в растениях 0,006 мг, в морских животных — 0,02 мг, в наземных животных — 0,0006 мг. В организм животных и человека сурьма поступает через органы дыхания или желудочно-кишечный тракт. Выделяется главным образом с фекалиями, в незначительном количестве — с мочой. Биологическая роль сурьмы неизвестна. Она избирательно концентрируется в щитовидной железе, печени, селезенке. В эритроцитах накапливается преимущественно сурьма в степени окисления +3, в плазме крови — в степени окисления +5. Предельно допустимая концентрация сурьмы составляет 10^{-5} — 10^{-7} г на 100 г сухой ткани. При более высокой концентрации этот элемент инактивирует ряд ферментов липидного, углеводного и белкового обмена (возможно в результате блокирования сульфгидрильных групп).

В XV — XVII вв. некоторые препараты сурьмы назначались как лекарственные средства главным образом в качестве отхаркивающих и рвотных. Соединение $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ так и называется — «рвотный камень». В настоящее время некоторые соединения Sb применяются в медицинской практике для лечения сонной болезни и некоторых инфекционных заболеваний. Препараты сурьмы (солюсурьмин и др.) используют в основном для лечения лейшманиоза и некоторых гельминтозов.

Сурьма и ее соединения ядовиты. Отравления возможны при выплавке концентрата сурьмяных руд и в производстве сплавов сурьмы. При острых отравлениях наблюдаются: раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, глаз, а также кожи. Могут развиваться дерматит, конъюнктивит и т.д. Лечение: антидоты (унитиол), мочегонные и потогонные средства и др. Профилактика: механизация производственных процессов, эффективная вентиляция и т.д.

В настоящее время отсутствуют данные о какой-либо физиологической роли **висмута** в организме человека, хотя этот элемент присутствует в живых организмах в концентрации $\sim 10^{-7}\%$. Несмотря на то что висмут относится к категории тяжелых металлов, он является умеренно токсичным элементом. Некоторые источники даже называют висмут «самым безобидным» тяжелым металлом. Будучи

очень близок по свойствам к свинцу, висмут намного менее ядовит. В связи с этим экологи предлагают постепенную замену свинца в промышленных и производственных процессах на висмут.

Висмут используется в фармацевтической промышленности для изготовления многих лекарств от желудочно-кишечных заболеваний, а также в качестве антисептических и ранозаживляющих средств. Так, трикалий дицитратовисмутат в комбинации с антибиотиками используется для лечения некоторых желудочных язв. Висмут входит в состав кремов от геморроя, таких как «Анузол» и др. Органические соединения висмута — дерматол, ксероформ и др. — применяются в виде мазей как обеззараживающие и высушивающие средства для лечения ран, труднозаживающих язв и т.д. Большинство соединений висмута не ядовиты, на чем основано применение гидролизующих солей висмута, например основного нитрата висмута (смесь $(\text{BiO})\text{OH}$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ и $(\text{BiO})\text{NO}_3$). Это соединение применяли в косметике в качестве «испанских белил» еще в XVI в.

Однако это не означает, что висмут совершенно безопасен. Например, растворимые соли висмута ядовиты и по характеру своего воздействия (хоть и в меньшей степени) аналогичны солям ртути. Но водорастворимых солей висмута очень мало и, соответственно, вероятность отравления ими невелика. Используемые же в медицине соли висмута, о которых шла речь ранее, фактически не растворимы в воде, применяются в виде коллоидных растворов и не являются высокотоксичными. Вместе с тем при длительном или интенсивном приеме содержащих висмут препаратов возможны осложнения. Одно из основных проявлений отравления — так называемая висмутовая кайма — воспаление краев десен, возникающее из-за отложения сернистого висмута. Возможны нарушения и со стороны мочевыводящих путей.

Висмут в организме человека депонируется в почках, печени, селезенке и костной ткани. Выводится висмут через желудочно-кишечный тракт, с мочой и потом. Процесс выведения очень длительный. Канцерогенность висмута не установлена.

Профессиональные отравления или кожные заболевания при работе с висмутом почти не отмечаются. Однако хроническое отравление висмутом может привести к изменению белкового, углеводного и липидного обменов, снижению содержания гемоглобина в крови и другим нарушениям.

Глава 26

ГРУППА 16

Группа 16 Периодической системы элементов включает кислород ${}_8\text{O}$, серу ${}_{16}\text{S}$, селен ${}_{34}\text{Se}$, теллур ${}_{52}\text{Te}$ и полоний ${}_{84}\text{Po}$ — халькогены.

Общая характеристика. Реакционная способность

К элементам группы 16 Периодической системы элементов относятся химические элементы: кислород O , сера S , селен Se , теллур Te и полоний Po . Групповое название этих элементов — *халькогены* (от греч. *chalkos* — медь и *genos* — рожденный, т.е. рождающий медные руды) обусловлено тем, что в природе они встречаются чаще всего в форме соединений меди (оксидов, сульфидов, селенидов и т.д.).

Официально считается, что **кислород** был открыт английским химиком Д. Пристли 1 августа 1774 г. путем разложения оксида ртути в герметично закрытом сосуде. Однако Д. Пристли первоначально не понял, что открыл новое простое вещество, он считал, что выделил одну из составных частей воздуха (и назвал этот газ *дефлогистированным воздухом*). О своем открытии Д. Пристли сообщил выдающемуся французскому химику А. Л. Лавуазье.

Несколькими годами ранее (возможно, в 1770 г.) кислород получил шведский химик К. Шееле. Он прокаливал селитру с серной кислотой и затем разлагал получившийся оксид азота. К. Шееле назвал этот газ *огненным воздухом* и описал свое открытие в изданной в 1777 г. книге (именно потому, что книга опубликована позже, чем сообщил о своем открытии Д. Пристли, последний и считается первооткрывателем кислорода). К. Шееле также сообщил о своем опыте А. Л. Лавуазье.

Важную роль в открытии кислорода сыграли работы французского химика П. Байена, который опубликовал работы по окислению ртути и последующему разложению ее оксида. Наконец, окончательно разобрался в природе полученного газа А. Л. Лавуазье, воспользовавшийся

информацией от Д. Пристли и К. Шееле. Его работа имела громадное значение, потому что благодаря ей была ниспровергнута господствовавшая в то время и тормозившая развитие химии флогистонная теория. А. Л. Лавуазье назвал поддерживающий горение газ *oxygene* — образующий кислоты (от греч. *oxys* — кислый и *gennaō* — рождать; отсюда и русское название «кислород»). Таким образом, заслугу открытия кислорода фактически делят между собой Д. Пристли, К. Шееле и А. Л. Лавуазье.

Сера в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с древнейших времен. Она упоминается в Библии, поэмах Гомера и других произведениях. Сера входила в состав священных курений при религиозных обрядах; считалось, что запах горящей серы отгоняет злых духов. Сера давно стала необходимым компонентом зажигательных смесей для военных целей, например греческого огня (X в. н.э.). Около VIII в. в Китае стали использовать серу в пиротехнических целях. Издавна серой и ее соединениями лечили кожные заболевания. В период арабской алхимии возникла гипотеза, согласно которой сера (начало горючести) и ртуть (начало металличности) считали составными частями всех металлов. Элементарную природу серы установил А. Л. Лавуазье и включил ее в список неметаллических простых тел (1789 г.). В 1822 г. Э. Мичерлих обнаружил аллотропию серы.

Происхождение названия серы — *sulfur* (лат.) неясно. Полагают, что оно заимствовано из греческого языка. В русском языке слово «сера» употребляется очень давно. Под ним подразумевались разные горючие и дурно пахнущие вещества — смолы, физиологические выделения (сера в ушах и пр.). По-видимому, это название происходит от санскритского *cira* (светло-желтый). С ним связано слово «серый», т.е. неопределенного цвета, что, в частности, относится к смолам. Немецкое название серы *Schwefel* (*швефель*) имеет санскритский корень *swep* (спать), англосаксонское *swæblan* связывают по значению со словом «убивать», возможно, из-за ядовитых свойств сернистого газа.

Селен (от греч. *Selene* — Луна) открыт в 1817 г. Й. Я. Берцелиусом. Селен получил такое название потому, что, подобно Луне, сопровождающей Землю, он всегда сопровождает другой химический элемент — теллур, названный так в честь Земли (*теллус* — Земля).

Теллур впервые был обнаружен в 1782 г. в золотоносных рудах Трансильвании горным инспектором Ф. И. Мюл-

лером, принявшим его за новый металл. В 1798 г. немецкий ученый М. Г. Клапрот выделил теллур и определил важнейшие его свойства. Он дал элементу название «теллур» (от лат. *tellus*, род. п. *telluris* — Земля). Систематические исследования по химии теллура выполнены в 30-х гг. XIX в. Й. Я. Берцелиусом.

Полоний открыт 13 июля 1898 г. супругами Пьером Кюри и Марией Склодовской-Кюри в смоляной обманке — урановой руде. Первый образец полония, содержащий 0,1 мг этого элемента, был выделен в 1910 г. Элемент назван в честь родины Марии Склодовской-Кюри — Польши (лат. *Polonia*).

В основном состоянии атомы халькогенов имеют электронную конфигурацию ns^2np^4 с двумя неспаренными p -электронами. Они принадлежат к четным элементам. Некоторые свойства атомов халькогенов представлены в табл. 26.1.

Таблица 26.1

Некоторые наиболее важные физико-химические характеристики элементов группы 16

Элемент	${}_8\text{O}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{84}\text{Po}$
Электронная конфигурация	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Радиусы атомов и ионов, нм					
Э^0	0,073	0,09	0,12	0,133	0,164
Э^{2-}	0,14	0,184	0,198	0,221	—
Э^{4+}	—	0,037	0,050	0,097	0,094
Э^{6+}	—	0,029	0,042	0,056	0,067
Потенциалы ионизации, эВ					
I_1	13,62	10,36	9,75	9,01	8,42
I_2	35,12	23,33	21,19	18,55	19,4
I_3	54,93	34,83	30,82	37,96	27,3
I_4	77,41	47,30	42,94	37,41	—
I_5	113,9	72,68	68,3	58,75	—
I_6	138,1	88,05	81,7	70,7	—
Электроотрицательность по Полингу	3,5	2,5	2,4	2,1	1,8
Температура плавления, °С	–219 (O_2) –192,7 (O_3)	128 (ромб.) 119 (моноклин.)	220	45	254

Окончание табл. 26.1

Элемент	${}_8\text{O}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{84}\text{Po}$
Температура кипения, °C	-183 (O_2) -111,9 (O_3)	444,6 (S_8)	685	990	962
Плотность, г/см ³	0,0014	2,07 (ромб.) 1,96 (моноклин.)	4,79	6,24	9,32
Степень окисления*	-2; (-1) 0; (+1); (+2)	-2; 0; (+2); (+3); +4; (+5); +6	-2; 0; (+2); +4; (+6)	-2; 0; (+2); +4; (+6)	0; +2 +4; (+6)

* В скобках приведены нестабильные степени окисления.

При переходе от кислорода к полонию размер атомов и их возможные координационные числа увеличиваются, а энергия ионизации и электроотрицательность уменьшаются. По электроотрицательности атом кислорода уступает лишь атому фтора, а атомы серы и селена также азоту, хлору, бромю. Кислород, сера и селен относятся к типичным неметаллам.

В соединениях *серы, селена, теллура* с кислородом и галогенами реализуются степени окисления +6, +4 и +2. С большинством других элементов они образуют *халькогениды*, где находятся в степени окисления -2.

Устойчивость соединений с высшей степенью окисления уменьшается от теллура к полонию, для которого известны соединения со степенью окисления +4 и +2. Это может быть связано с увеличением прочности связи $6s^2$ -электронов с ядром из-за релятивистского эффекта. Суть его заключается в увеличении скорости движения и соответственно массы электронов у элементов с большим зарядом ядра ($Z > 60$). «Утяжеление» электронов приводит к уменьшению радиуса и повышению энергии связи $6s$ -электронов с ядром.

Свойства кислорода, как и других элементов 2-го периода, отличаются от свойств более тяжелых аналогов. Из-за высокой электронной плотности и сильного межэлектронного отталкивания сродство к электрону и прочность связи Э — Э у кислорода (146 кДж/моль) меньше, чем у серы (265 кДж/моль). Связи металл-кислород Me — O являются более ионными, чем связи Me — S, Me — Se и т.д. В силу

меньшего радиуса атом кислорода, в отличие от серы, способен образовывать прочные π -связи с другими атомами, например с кислородом в молекуле озона, с углеродом, азотом, фосфором. При переходе от кислорода к сере прочность одинарной σ -связи возрастает из-за уменьшения межэлектронного отталкивания, а прочность π -связи уменьшается, что связано с ростом радиуса и уменьшением взаимодействия (перекрывания) p -атомных орбиталей.

Энергия двойной связи $O = O$ равна 493,6 кДж/моль, а связи $S = S$ — 421,3 кДж/моль. Из приведенных значений следует, что образование двух одинарных σ -связей для серы вместо одной двойной ($\sigma + \pi$) связано с выигрышем в энергии ($2 \cdot 265 - 421 = 109$ Дж/моль). Для кислорода, напротив, одна двойная связь энергетически предпочтительнее ($494 - 2 \cdot 146 = 202$ кДж/моль), чем две одинарные. Таким образом, если для кислорода характерно образование кратных ($\sigma + \pi$) связей, то для серы и ее аналогов — образование одинарных цепных связей $-S-S-S-$. Это явление называют *катенацией*.

Катенация ярко выражена у серы, селена и теллура. Для них известны многочисленные линейные и циклические молекулярные формы, образованные цепочками $-S-S-$. Методами хроматографии идентифицированы циклы S_n , где $6 < n < 23$. Для кислорода катенация ограничивается небольшим числом нестойких соединений, например O_3 , O_4F_2 . В свойствах серы, селена и теллура прослеживается больше аналогий, чем с кислородом и полонием.

В соединениях с отрицательными степенями окисления от серы к теллуру увеличиваются восстановительные, а в соединениях с положительными степенями окисления — окислительные свойства.

С ростом ковалентного радиуса в ряду $O - S - Se - Te - Po$ межатомное взаимодействие и соответствующие температуры фазовых переходов, а также энергии атомизации, т.е. энергии перехода твердых простых веществ в состояние одноатомного газа, увеличиваются. Изменение свойств халькогенов от типичных неметаллов к металлам связан с уменьшением энергии ионизации и особенностями строения. Кислород и сера — типичные диэлектрики (вещества, не проводящие электрический ток). Селен и теллур — полупроводники, а полоний — радиоактивный металл.

Химическое взаимодействие между атомами одной группы Периодической системы элементов, близкими по электронному строению, такими, например, как кисло-

род и сера, можно объяснить только значительной разницей в электроотрицательности атомов (3,5 у атомов кислорода и 2,5 у атомов серы) и относительно очень малыми размерами атомов кислорода, что позволяет получить электронный октет именно атомам кислорода с образованием ковалентной связи с атомами серы.

Нахождение в природе

Кислород — самый распространенный на Земле элемент, на его долю (в составе различных соединений, главным образом, силикатов), приходится около 47,4% массы твердой земной коры. Морские и пресные воды содержат огромное количество связанного кислорода — 88,8% по массе. В атмосфере содержание свободного кислорода составляет 20,95% об. Элемент кислород входит в состав более 1500 соединений земной коры.

Кислород необходим для существования жизни на Земле: животные и растения потребляют кислород в процессе дыхания, а растения выделяют кислород в процессе фотосинтеза. Кислород — основной биогенный элемент, входящий в состав молекул всех важнейших веществ, обеспечивающих структуру и функции клеток — белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов, а также множества низкомолекулярных соединений.

Сера является пятнадцатым по распространенности химическим элементом в земной коре (кларк $4,7 \cdot 10^{-2}\%$); встречается в свободном состоянии (самородная сера) и в виде соединений — сульфидов, полисульфидов, сульфатов. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (остров Сицилия) и США. Месторождения самородной серы имеются в Поволжье в районе Самарской Луки на Волге, в государствах Средней Азии, в Крыму и других районах. Большие скопления самородной серы встречаются не так уж часто. Чаще она присутствует в некоторых рудах. Руда самородной серы — это порода с вкраплениями чистой серы.

Сера часто встречается в виде природных соединений с другими элементами, важнейшими из которых являются: FeS_2 — железный колчедан или пирит, ZnS — цинковая обманка, PbS — свинцовый блеск, HgS — киноварь и др., а также соли серной кислоты (кристаллогидраты): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др. Сера — шестой элемент по содержанию в природных водах. Встречается в основ-

ном в виде сульфатов натрия, магния, кальция. Известно более 200 минералов серы, образующихся при эндогенных процессах. В биосфере образуется свыше 150 минералов серы (преимущественно сульфатов). Широко распространены процессы окисления сульфидов до сульфатов, которые восстанавливаются до вторичного H_2S и сульфидов. Эти реакции происходят при участии микроорганизмов. Многие процессы биосферы приводят к концентрированию серы. Она накапливается в гумусе почв, углях, нефти, морях и океанах ($8,9 \cdot 10^{-2}\%$), подземных водах, озерах и солончаках. В глинах и сланцах серы в шесть раз больше, чем в земной коре в целом, в гипсе — в 200 раз, в подземных сульфатных водах — в десятки раз. Огромное количество серы содержится в нефти и в нефтяных газах, откуда их извлекают в процессе технологической очистки. Например, в газовых месторождениях около Астрахани содержание H_2S достигает десятков процентов. В биосфере происходит круговорот серы: она приносится на материк с атмосферными осадками и возвращается в океан со стоками. Источником серы в геологическом прошлом Земли служили главным образом продукты извержения вулканов, содержащие SO_2 и H_2S . Хозяйственная деятельность человека ускорила миграцию серы; интенсифицировалось окисление сульфидов.

Селен — очень редкий и рассеянный элемент, его содержание в земной коре (кларк) $5 \cdot 10^{-6}\%$ мас. История открытия селена в земной коре тесно связана с историей серы. Селен обладает способностью к концентрированию и, несмотря на низкий кларк, образует 38 самостоятельных минералов — природных селенидов, селенитов, селенатов и др. Характерны изоморфные примеси селена в сульфидах и самородной сере.

В биосфере селен энергично мигрирует. Источником для накопления селена в живых организмах служат изверженные горные породы, вулканические дымы, вулканические термальные воды. Поэтому в районах современного и древнего вулканизма почвы и осадочные породы нередко обогащены селеном (в среднем в глинах и сланцах — $6 \cdot 10^{-5}\%$). Практического значения минералы селена не имеют — весь промышленный селен является попутным продуктом переработки руд других металлов. Например, в России известны селенсодержащие свинцовоцинковые руды Алтая.

Теллур — один из наиболее редких элементов; среднее содержание в земной коре (кларк) $\sim 1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. В магме и биосфере теллур рассеян; из некоторых горячих

подземных источников он осаждается вместе с S, Ag, Au, Pb и другими элементами. Известны гидротермальные месторождения золота и цветных металлов, обогащенные теллуром. С ними связано нахождение около 40 минералов этого элемента (важнейшие — алтаит $PbTe$, сильванит $AgAuTe_4$, калаверит $AuTe_2$, тетрадимит Bi_2Te_2S и другие природные теллуриды). Встречаются кислородные соединения теллура, например TeO_2 — теллуровая охра. Известно около 100 минералов теллура. Характерна примесь теллура к пириту и в других сульфидах. Известны также природные теллуриды висмута, свинца, ртути. Очень редко в природе встречается самородный теллур, а также совместные его соединения с селеном и серой (японская теллуристая сера содержит 0,17% Te и 0,06% Se). Еще до открытия этого элемента его иногда находили в сульфидных рудах, но не могли правильно идентифицировать. Практического значения минералы теллура не имеют — весь промышленный теллур является попутным продуктом переработки руд других металлов. Теллур в основном извлекается из полиметаллических руд. В России известны медно-никелевые теллуросодержащие руды Печенги и Мончегорска, а также свинцово-цинковые руды Алтая и еще ряд месторождений.

Полоний является радиоактивным элементом. Его радионуклиды входят в состав естественных радиоактивных рядов:

$$^{210}Po (T_{1/2} = 138,376 \text{ сут.}), ^{218}Po (T_{1/2} = 3,10 \text{ мин}) \\ \text{и } ^{214}Po (T_{1/2} = 1,643 \cdot 10^{-4} \text{ с}) - \text{ряд } ^{238}U;$$

$$^{216}Po (T_{1/2} = 0,145 \text{ с}) \text{ и } ^{212}Po (T_{1/2} = 2,99 \cdot 10^{-7} \text{ с}) - \text{ряд Th};$$

$$^{215}Po (T_{1/2} = 1,781 \cdot 10^{-3} \text{ с}) \text{ и } ^{211}Po (T_{1/2} = 0,516 \text{ с}) - \text{ряд } ^{235}U.$$

Поэтому полоний всегда присутствует в урановых и ториевых минералах. Равновесное содержание полония в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-14}\%$ по массе.

Радионуклид полоний-210 содержится в табаке и табачном дыме. Однако, как указывалось в статье исследователей из американского Стэнфордского университета и клиники Майо в Рочестере, производители табака обнаружили этот элемент более 40 лет назад, но попытки изъять его были безуспешны.

Простые вещества. Получение

Кислород (элемент Z 8, O) — в свободном виде газ без цвета, запаха и вкуса. Природный кислород состоит

из смеси трех стабильных изотопов с массовыми числами: 16 (доминирует в смеси, его в ней 99,759% по массе), 17 (0,037%) и 18 а.е.м. (0,204%). Известны пять радиоактивных изотопов кислорода с периодами полураспада: ^{13}O — 0,008 с, ^{14}O — 76,5 с, ^{15}O — 123 с, ^{19}O — 29,1 с, ^{20}O — 14 с.

Атмосферный кислород состоит из двухатомных молекул. Электронное строение молекулы O_2 описывается на основе метода МО (рис. 26.1, а).

Наличие двух неспаренных электронов с параллельными спинами на разрыхляющих π_r^* -орбиталях объясняет парамагнетизм кислорода. Если при фотохимическом или химическом возбуждении на одной π_r^* -орбитали оказываются два электрона с противоположными спинами, то возникает так называемое *синглетное* состояние с общим нулевым спином (рис. 26.1, б). Это состояние по энергии расположено на 92 кДж/моль выше основного состояния. Если же при возбуждении атома кислорода два электрона занимают разные π_r^* -орбитали и имеют противоположные спины, то возникает еще одно возбужденное синглетное состояние с нулевым спином (рис. 26.1, в). Оно лежит на 155 кДж/моль выше основного состояния молекулы O_2 . Возбуждение сопровождается увеличением межатомных расстояний $\text{O} - \text{O}$, что приводит к ослаблению связей $\text{O} - \text{O}$ и повышению химической активности кислорода. Поэтому оба синглетные состояния молекулы O_2 играют важную роль в реакциях окисления в газовой фазе. Энергия диссоциации молекулы O_2 на атомы довольно высока и составляет 493,57 кДж/моль. Диссоциация заметно протекает только при нагревании до 2000°C. Высокая прочность химической связи между атомами в молекуле O_2 приводит к тому, что при комнатной температуре газообразный кислород химически довольно малоактивен.

Температура кипения жидкого кислорода (жидкость имеет голубой цвет) равна -182,9°C. При температурах от -218,7 до -229,4°C существует твердый кислород с кубической решеткой, при температурах от -229,4 до -249,3°C — с гексагональной решеткой и при температурах ниже -249,3°C — с кубической решеткой. При повышенном давлении и низких температурах получены и другие модификации твердого кислорода.

При 20°C растворимость O_2 составляет: 3,1 мл на 100 мл воды, 22 мл на 100 мл этанола, 23,1 мл на 100 мл ацетона. Существуют органические фторсодержащие жидкости (например, перфторбутилтетрагидрофуран), в которых растворимость кислорода значительно более высокая.

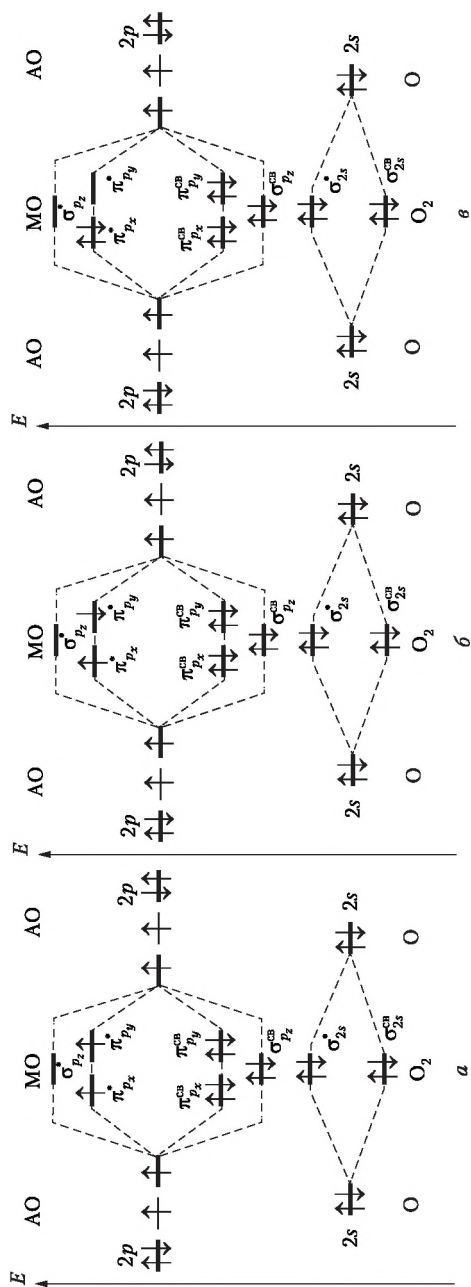


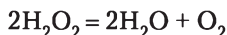
Рис. 26.1. Схема молекулярных орбиталей молекулы кислорода в основном (а) и возбужденных состояниях (б, в)

В настоящее время кислород в промышленности получают за счет разделения воздуха при низких температурах. Сначала воздух сжимают компрессором, при этом воздух разогревается. Сжатому газу дают охладиться до комнатной температуры, а затем обеспечивают его свободное расширение. При расширении температура газа резко понижается. Охлажденный воздух, температура которого на несколько десятков градусов ниже температуры окружающей среды, вновь подвергают сжатию до 10–15 МПа. Затем снова отбирают выделившуюся теплоту. Через несколько циклов «сжатие — расширение» температура падает ниже температуры кипения и кислорода, и азота. Образуется жидкий воздух, который затем подвергают процессу перегонки (дистилляции). Температура кипения кислорода ($-182,9^{\circ}\text{C}$) более чем на 10 градусов выше, чем температура кипения азота ($-195,8^{\circ}\text{C}$). Поэтому из жидкости азот испаряется первым, а в остатке накапливается кислород. За счет медленной (фракционной) дистилляции удастся получить чистый кислород, в котором содержание примеси азота составляет менее 0,1% об.

Еще более чистый кислород можно получить при электролизе водных растворов щелочей (NaOH или KOH) или солей кислородсодержащих кислот (обычно используют раствор сульфата натрия Na_2SO_4). В лаборатории небольшие количества не очень чистого кислорода можно получить при нагревании KMnO_4 :



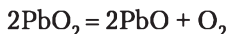
Более чистый кислород получают разложением пероксида водорода H_2O_2 в присутствии катализатора — твердого диоксида марганца MnO_2 :



Кислород образуется при сильном (выше 600°C) прокаливании нитрата натрия NaNO_3 :

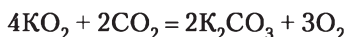
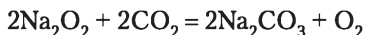


при нагревании некоторых высших оксидов:



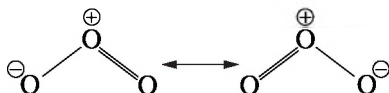
Источником кислорода в космических кораблях, подводных лодках и других замкнутых помещениях служит

смесь пероксида натрия Na_2O_2 и супероксида калия KO_2 . При взаимодействии этих соединений с углекислым газом освобождается кислород:



Если использовать смесь Na_2O_2 и KO_2 , взятых в молярном отношении 1 : 1, то на каждый моль поглощенного из воздуха углекислого газа будет выделяться 1 моль кислорода, так что состав воздуха не будет изменяться за счет поглощения при дыхании кислорода и выделения CO_2 .

Аллотропной модификацией кислорода является **озон**. Молекула его трехатомна — O_3 со строением незавершенного треугольника $\text{O}-\text{O}-\text{O}$. Угол между валентными связями составляет $116,78^\circ$. Центральный атом кислорода sp^2 -гибридизован и имеет одну неподеленную пару электронов. Порядок каждой связи 1,5; резонансные структуры — с локализованной одинарной связью с одним атомом и двойной с другим и наоборот.

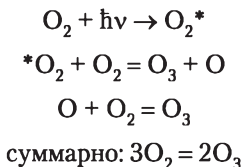


Молекула полярна, дипольный момент — 0,5337 Д. Впервые озон обнаружил в 1785 г. голландский физик М. ван Марум по характерному запаху (свежести) и окислительным свойствам, которые приобретает воздух после пропускания через него электрических искр. Однако как новое вещество он описан не был. М. ван Марум считал, что образуется особая «*электрическая материя*». Термин «озон» предложен немецким химиком Х. Ф. Шенбейном в 1840 г. и вошел в словари в конце XIX в. Многие источники именно ему отдают приоритет открытия озона в 1839 г. В чистом виде озон был получен только в 1922 г. немецкими химиками Е. Ризенфельдом и Г. Швабом.

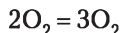
Озон по своим свойствам отличается от кислорода. В обычных условиях это газ синего цвета, с резким раздражающим запахом. Название его происходит от греч. *ozone*, что означает запах. Он токсичен. Озон — сильный окислитель. При обычной температуре озон окисляет даже серебро. Поэтому дышать воздухом со значительным содержанием озона нельзя — он разрушает ткани дыхательных путей. В отличие от кислорода молекула озона характеризу-

ется большой молярной массой, поляризуемостью и полярностью. Поэтому озон имеет более высокую температуру кипения ($-111,9^{\circ}\text{C}$), чем кислород ($-182,9^{\circ}\text{C}$), интенсивную окраску и лучшую растворимость в воде (285 мл/л H_2O при 20°C). В естественных условиях озон образуется из кислорода при грозовых разрядах, а на высоте 10–30 км — при действии ультрафиолетовых солнечных лучей. Он задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца.

Кроме того, озон поглощает инфракрасные лучи Земли, препятствуя ее охлаждению. Следовательно, аллотропная форма кислорода озон играет большую роль в сохранении жизни на Земле. Образование озона сопровождается выделением атомарного кислорода. Это в основном цепные реакции, в которых появление активной частицы (она обозначается обычно знаком «*») вызывает большое число (цепь) последовательных превращений неактивных молекул, например, O_2 . Цепную реакцию образования озона из кислорода можно выразить следующей схемой, где $h\nu$ — квант энергии:



В промышленности озон получают из воздуха или кислорода в озонаторах действием так называемого тихого электрического разряда при напряжении 12 тыс. В. Сжижается O_3 легче, чем O_2 , потому их несложно разделить. Озон для озонотерапии в медицине получают только из чистого кислорода. Молекула O_3 неустойчива и при большой концентрации озон распадается со взрывом:



Имеется еще одна модификация кислорода — четырехатомная O_4 , образуемая при слабом взаимодействии двух молекул кислорода. Содержание четырехатомных молекул в газообразном кислороде в обычных условиях составляет всего лишь 0,1% от общего числа молекул, в жидком и твердом кислороде — до 50%. Существует равновесие: $2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_4$. При низких температурах оно смещено вправо, т.е. в сторону образования молекул O_4 .

Сера (элемент Z 16, S) — твердое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропических модификаций α (альфа) и β (бета). Природная сера состоит из четырех стабильных изотопов: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), ^{36}S (0,02%). Получены также искусственные изотопы: ^{31}S ($T_{1/2} = 2,4$ с), ^{35}S ($T_{1/2} = 87,1$ сут.), ^{37}S ($T_{1/2} = 5,04$ мин).

Ромбическая α -S лимонно-желтого цвета плотностью $2,07 \text{ г/см}^3$ ($T_{\text{пл}} = 112,8^\circ\text{C}$), устойчива при температуре ниже $95,6^\circ\text{C}$; моноклинная β -S медово-желтого цвета плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$ ($T_{\text{пл}} = 119,3^\circ\text{C}$), устойчива между $95,6^\circ\text{C}$ и температурой плавления. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S_8 (в виде короны).

При плавлении сера превращается в подвижную желтую жидкость, которая при температуре выше 160°C буреет, а около 190°C становится вязкой темно-коричневой массой. При температуре выше 190°C вязкость уменьшается, а при 300°C сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при 160°C кольца S_8 начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше 190°C уменьшает среднюю длину таких цепей.

Если расплавленную серу, нагретую до $250\text{--}300^\circ\text{C}$, влить тонкой струей в холодную воду, то получится коричнево-желтая упругая масса (пластическая сера). Цепочечные молекулы, присутствующие в пластической сере, имеют спиральное строение с левым или правым винтовым вращением. Она лишь частично растворяется в сероуглероде, в осадке остается рыхлый порошок. Растворимая в CS_2 модификация называется *l*-S, а нерастворимая — *m*-S. При комнатной температуре обе эти модификации превращаются в устойчивую хрупкую α -S. $T_{\text{кип}}$ серы $444,6^\circ\text{C}$ — одна из стандартных точек международной температурной шкалы, по которой поверяются точнейшие термометры. В парах при температуре кипения, кроме молекул S_8 , существуют также S_6 , S_4 и S_2 . При дальнейшем нагревании крупные молекулы распадаются, и при 900°C остаются лишь S_2 , которые приблизительно при 1500°C заметно диссоциируют на атомы. При замораживании жидким азотом сильно нагретых паров серы получается устойчивая ниже -80°C пурпурная модификация, образованная молекулами S_2 .

Сера — плохой проводник тепла и электричества. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и в ряде органических растворителей (фенол, бензол, дихлорэтан и др.).

Элементарную серу получают из серы самородной, а также окислением сероводорода и восстановлением сернистого ангидрида SO_2 . Сера получают главным образом выплавкой самородной серы непосредственно в местах ее залегания под землей. Серные руды добывают разными способами в зависимости от условий залегания. Добыча руды открытым способом происходит так. Шагающие экскаваторы снимают пласты пород, под которыми залегает руда. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу. Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные.

Термические методы извлечения серы — самые старые. Еще в XVIII в. в Неаполитанском королевстве выплавляли серу в кучах — сольфатарах. До сих пор в Италии выплавляют серу в примитивных печах — калькаронах. Тепло, необходимое для выплавления серы из руды, получают, сжигая часть добытой серы. Процесс этот малоэффективен, потери достигают 45%.

Пароводяные методы извлечения серы из руд были созданы в Италии. В 1859 г. Д. Джилль получил патент на аппарат — предшественник нынешних автоклавов. Автоклавный метод (значительно усовершенствованный) используется и сейчас во многих странах.

В автоклавленном процессе обогащенный концентрат серной руды, содержащий до 80% серы, в виде жидкой пульпы с реагентами подается насосами в автоклав. Туда же под давлением подается водяной пар. Пульпа нагревается до 130°C . Сера, содержащаяся в концентрате, плавится и отделяется от породы. После недолгого отстоя выплавленная сера сливается. Затем из автоклава выпускаются хвосты — взвесь пустой породы в воде. Хвосты содержат довольно много серы и вновь поступают на обогатительную фабрику. В России автоклавный способ был впервые применен инженером К. Г. Паткановым в 1896 г. Современные автоклавы — это огромные аппараты высотой с четырехэтажный дом.

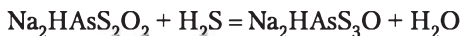
На некоторых производствах, например на крупном серном комбинате в Тарнобжеге (Польша), пустую породу отделяют от расплавленной серы на специальных фильтрах. Метод разделения серы и пустой породы на центрифугах разработан в России.

В 1890 г. Г. Фраш предложил плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее

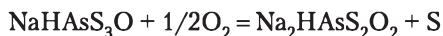
на поверхность. Сравнительно невысокая (меньше 120°C) температура плавления серы позволяла осуществить этот проект. Испытания прошли успешно. Установка Г. Фраша очень несложна: труба в трубе. В пространство между трубами подается перегретая вода и по нему идет в пласт. А по внутренней, обогреваемой со всех сторон трубе поднимается расплавленная сера. Современный вариант установки дополнен третьей — самой узкой трубой. Через нее в скважину подается сжатый воздух, который помогает поднять расплавленную серу на поверхность. Одно из основных достоинств метода Фраша в том, что он позволяет уже на первой стадии добычи получить сравнительно чистую серу. При разработке богатых руд этот метод весьма эффективен.

Источник сернистого водорода для производства серы — коксовые, природные газы, газы крекинга нефти. Разработаны многочисленные методы переработки H_2S ; наибольшее значение имеют следующие:

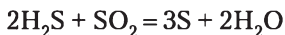
1) сероводород извлекают из газов раствором моногидроиоарсената натрия:



затем продувкой воздуха через раствор осаждают серу в свободном виде:



2) H_2S выделяют из газов в концентрированном виде. Затем его основная масса окисляется кислородом воздуха до серы и частично до SO_2 . После охлаждения сероводород и образовавшиеся газы (SO_2 , N_2 , CO_2) поступают в два последовательных конвертора, где в присутствии катализатора (активированный боксит или специально изготовляемый алюмогель) происходит реакция



В основе получения серы из SO_2 лежит реакция восстановления его углем или природными углеводородными газами. Иногда это производство сочетается с переработкой пиритных руд.

Основная масса серы добывалась из природных самородных руд. В 70-х гг. XX в. (в связи с открытием крупных месторождений сероводородсодержащих топливных газов) первостепенное значение приобретали методы получения серы из H_2S .

Селен (элемент Z 34, Se) — неметалл. Природный селен представляет собой смесь шести устойчивых изотопов: ^{74}Se (0,87%), ^{76}Se (9,01%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%), ^{82}Se (9,19%). Из них пять стабильны, а один последний (нуклид ^{82}Se) испытывает двойной β -распад с периодом полураспада $9,7 \cdot 10^{19}$ лет. Кроме того, искусственно созданы еще 24 радиоактивных изотопа (а также девять метастабильных возбужденных состояний) в диапазоне массовых чисел от 65 до 94 а.е.м. Среди многочисленных радиоактивных изотопов этого элемента практически важен (как радиоизотопный индикатор) селен-75 с периодом полураспада 121 сут.

Атомы селена способны образовывать молекулы Se_2 или цепочки атомов Se_n . Цепи атомов селена могут замыкаться в кольцевые молекулы Se_8 . Разнообразие молекулярного строения обуславливает существование селена в различных аллотропных модификациях: аморфной (порошкообразный, коллоидный, стекловидный) и кристаллической (моноклинный α - и β -формы и гексагональный γ -формы). Аморфный (красный) порошкообразный и коллоидный селен (плотность — $4,25 \text{ г/см}^3$ при 25°C) получают при восстановлении из растворов селенистой кислоты H_2SeO_3 , быстрым охлаждением паров селена и другими способами. Стекловидный (черный) селен (плотность — $4,28 \text{ г/см}^3$ при 25°C) получают при нагревании любой модификации селена выше 220°C с последующим быстрым охлаждением. Стекловидный селен обладает стекляннным блеском, он хрупок. Термодинамически наиболее устойчив гексагональный (серый) селен. Он получается из других форм селена нагреванием до плавления с медленным охлаждением до $180\text{—}210^\circ\text{C}$ и выдержкой при этой температуре. Решетка его построена из расположенных параллельно спиральных цепочек атомов. Атомы внутри цепей связаны ковалентно. Плотность этой аллотропной модификации селена — $4,807 \text{ г/см}^3$ при 20°C , $T_{\text{пл}} = 217^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 685^\circ\text{C}$. Пары селена желтоватого цвета. В парах в равновесии находятся четыре полимерные формы $\text{Se}_8 = \text{Se}_6 = \text{Se}_4 = \text{Se}_2$. До температуры 900°C преобладают молекулы состава Se_6 , после 1000°C — Se_2 . Все модификации селена обладают фотоэлектрическими свойствами. Гексагональный селен вплоть до температуры плавления — примесный полупроводник с дырочной проводимостью. Селен — диамагнетик (пары его парамагнитны).

Селен получают из отходов серноокислотного, целлюлозно-бумажного производства и анодных шламов электро-

литического рафинирования меди. В шламах селен присутствует вместе с серой, теллуром, тяжелыми и благородными металлами. Для извлечения селена шламы обрабатывают концентрированной серной кислотой, содержащей нитрат натрия. При этом селен переходит в раствор, образуя селенистую кислоту H_2SeO_3 и, частично, селеновую кислоту H_2SeO_4 . Селеновая кислота при нагревании с хлороводородной (соляной) кислотой восстанавливается до селенистой кислоты. Затем через полученный раствор селенистой кислоты пропускают сернистый газ SO_2 , при этом выпадает красный осадок элементарного селена:



Для очистки селен далее сжигают в кислороде при температуре около 700°C , насыщенном парами дымящей азотной кислоты HNO_3 . При этом сублимируется чистый оксид селена(IV) SeO_2 . Из раствора SeO_2 в воде после добавления хлороводородной (соляной) кислоты селен повторно осаждают, пропуская через раствор сернистый газ SO_2 .

Полученный селен переплавляют, расплав фильтруют через стеклоткань или активированный уголь, после чего подвергают вакуумной дистилляции или ректификации в атмосфере благородного газа.

Применяют также и другой метод получения селена — спеканием шлама с содой с последующим выщелачиванием селената натрия водой и последующим выделением селена из раствора. Для получения селена высокой степени чистоты, используемого в качестве полупроводникового материала, черновой селен рафинируют методами перегонки в вакууме, перекристаллизацией и др.

Теллур (элемент Z 52, Te) — относится к редким рассеянными элементам. В природе встречается в виде восьми стабильных изотопов: ^{120}Te (общее содержание 0,089% по массе), ^{122}Te (2,46%), ^{123}Te (2,46%), ^{124}Te (4,74%), ^{125}Te (7,03%), ^{126}Te (18,72%), ^{128}Te (31,75%) и ^{130}Te (34,27%). Из искусственно полученных радиоактивных изотопов с массовыми числами в диапазоне 119—134 а.е.м. широкое применение в качестве «меченых» атомов имеют радионуклиды: ^{127}Te ($T_{1/2} = 105$ сут.) и ^{129}Te ($T_{1/2} = 33,5$ сут.).

Теллур — элемент серебристо-белого цвета, при нагреве становится пластичным. Кристаллы теллура — гексагональные, атомы в них образуют спиральные параллельно расположенные цепи, связанные ковалентными связями с ближайшими соседями. Поэтому элементарный теллур можно

считать неорганическим полимером. Кристаллическому теллуру свойствен металлический блеск, хотя по комплексу химических свойств его скорее можно отнести к металлам. Теллур хрупок, его довольно легко превратить в порошок. Вопрос о существовании аморфной модификации теллура однозначно не решен. При восстановлении теллура из теллуристой или теллуровой кислот выпадает осадок. Однако до сих пор не ясно, являются ли эти частички истинно аморфными или это просто очень мелкие кристаллы.

Теллур обладает плотностью $6,25 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; $T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 990^\circ\text{C}$. Он диамагнитен, является полупроводником. Ширина запрещенной зоны $0,34 \text{ эВ}$. При обычных условиях и вплоть до температуры плавления чистый теллур имеет проводимость p -типа. С понижением температуры в интервале от -100 до -80°C происходит переход: проводимость теллура становится n -типа. Температура этого перехода зависит от чистоты образца, и она тем ниже, чем чище образец.

Теллур извлекается попутно при переработке сульфидных руд из полупродуктов медного и свинцово-цинкового производства, а также из некоторых золотых руд. Основным источником сырья для производства теллура являются шламы электролиза меди, содержащие от $0,5$ до 2% Te , а также Ag , Au , Se , Cu и другие элементы.

Сначала шламы подвергают обжигу. Теллур остается в огарке, который промывают хлороводородной (соляной) кислотой. Из полученного солянокислого раствора теллур выделяют по аналогии с получением селена, пропуская через этот раствор сернистый газ SO_2 . Для разделения селена и теллура добавляют серную кислоту. При этом выпадает диоксид теллура TeO_2 , а селенистая кислота остается в растворе.

Для выделения Te из шламов используют их спекание с содой с последующим выщелачиванием. Теллур переходит в щелочной раствор, из которого при нейтрализации он осаждается в виде диоксида TeO_2 :

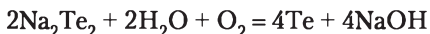


Из полученного таким образом диоксида TeO_2 теллур восстанавливают углем.

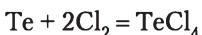
Для дальнейшей очистки теллура от S и Se используют его способность под действием восстановителя (Al) в щелочной среде переходить в растворимый дителлурид динатрия Na_2Te_2 :



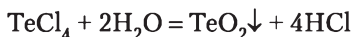
Для осаждения теллура через раствор пропускают воздух или кислород:



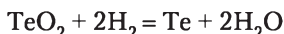
Для получения теллура особой чистоты его хлорируют:



Образующийся тетрахлорид очищают дистилляцией или ректификацией. Затем тетрахлорид гидролизуют водой:



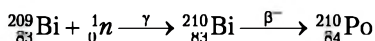
а образовавшийся диоксид TeO_2 восстанавливают водородом:



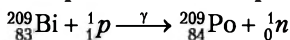
Полоний (элемент Z 84, Po) — легкоплавкий и сравнительно низкокипящий ($T_{\text{пл}} = 254^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 962^\circ\text{C}$) радиоактивный металл серебристо-белого цвета. Стабильных изотопов не имеет. Известны 27 изотопов с массовыми числами 192–218 а.е.м. Наиболее долгоживущие изотопы: ^{209}Po ($T_{1/2} = 102$ года), ^{208}Po ($T_{1/2} = 2,9$ года) и ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,3$ сут.). Изотопы с массовыми числами 210–218 а.е.м. входят в природные радиоактивные ряды.

Полоний существует в двух аллотропных модификациях. Кристаллы одной из них — низкотемпературной — имеют кубическую решетку, а другой — высокотемпературной — ромбическую. Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36°C , однако при комнатной температуре полоний находится в высокотемпературной форме. Его подогревает собственное радиоактивное излучение.

Полоний получают двумя способами, причем исходным сырьем в обоих случаях служит нуклид висмут-209. В атомных реакторах его облучают потоками нейтронов, и тогда по сравнительно несложной цепочке ядерных превращений образуется самый важный в настоящее время радионуклид элемента Z 84 — полоний-210:



А если тот же нуклид висмута поместить в другую важнейшую машину ядерного синтеза — циклотрон и там обстрелять потоками протонов, то по реакции



образуется самый «долгоживущий» радионуклид элемента Z 84.

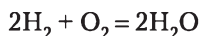
Первая реакция важнее: полоний-210 — значительно более важный технически нуклид, чем полоний-209. К тому же по второй реакции одновременно с полонием образуется свинец-209 — одна из самых трудноудаляемых примесей к полонию.

Очистка полония и выделение его из смесей с другими металлами для современной техники не представляют особо трудной задачи. Существуют разные способы выделения полония, в частности электрохимический, когда металлический полоний выделяют на платиновом или золотом катоде, а затем отделяют возгонкой. Микроколичества полония извлекают также из отходов переработки урановых руд. Выделяют полоний экстракцией, ионным обменом, хроматографическими методами и возгонкой. Металлический Po получают термическим разложением в вакууме сульфида PoS или диоксида $(PoO_2)_n$ при температуре 500°C.

Простые вещества. Химические свойства

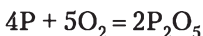
Кислород

Кислород образует химические соединения со всеми элементами, кроме легких благородных газов (группа 18). Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно. Исключение составляют тяжелые благородные газы, галогены, золото и платина; их соединения с кислородом получают косвенным путем. Почти все реакции кислорода с другими веществами — *реакции окисления* — экзотермичны, т.е. сопровождаются выделением энергии. Такие процессы называются *горением*. В образующихся соединениях кислород, как правило, проявляет степень окисления –2. С водородом при обычной температуре кислород реагирует крайне медленно, однако выше 550°C эта реакция происходит со взрывом:

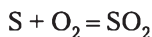


С серой, углеродом, азотом и фосфором кислород взаимодействует при обычных условиях очень медленно. При повышении температуры скорость реакции возрастает. При некоторой, характерной для каждого элемента температуре воспламенения, начинается горение с образованием соответствующего оксида неметалла.

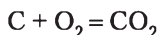
Горение фосфора с образованием оксида фосфора(V) начинается при 60°C:



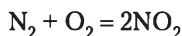
Сера взаимодействует с кислородом при 250°C:



Графит реагирует с кислородом при 700–800°C:

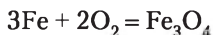
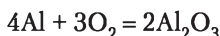


Реакция молекул азота с кислородом благодаря особой прочности молекулы N_2 эндотермична и становится заметной лишь при температуре выше 1200°C или в электрическом разряде:



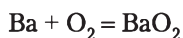
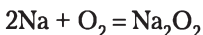
Кислород активно окисляет почти все металлы, особенно легко щелочные и щелочноземельные. Активность взаимодействия металла с кислородом зависит от многих факторов — состояния поверхности металла, степени измельчения, присутствия примесей.

В результате реакций образуется оксид соответствующего металла:



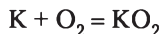
В процессе взаимодействия вещества с кислородом исключительно важна роль воды. Например, даже такой активный металл, как калий, с совершенно лишенным влаги кислородом не реагирует, но воспламеняется в кислороде при обычной температуре в присутствии даже ничтожных количеств паров воды. Подсчитано, что в результате коррозии металлов в присутствии влажного воздуха ежегодно теряется более 10% всего производимого металла.

Необычно сгорают в атмосфере кислорода *щелочные металлы и барий*. Только литий при окислении кислородом образует оксид Li_2O . Остальные представители этой группы при взаимодействии с кислородом образуют *пероксиды и надпероксиды*. Наиболее устойчивыми продуктами, образующимися при сгорании натрия и бария в атмосфере кислорода, являются соответствующие пероксиды:



В пероксидах, содержащих два или более связанных между собой атомов кислорода, а именно пероксидный ион O_2^{2-} , степень окисления атома кислорода равна -1 .

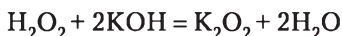
При сгорании остальных щелочных металлов в атмосфере с повышенным давлением кислорода образуются надпероксиды:



В надпероксидах, содержащих ион O_2^- , степень окисления атома кислорода дробная и составляет $-1/2$.

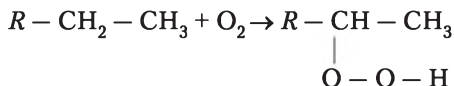
Пероксид-ион O_2^{2-} диамагнитен, поскольку не имеет неспаренного электрона. В отличие от молекулярного кислорода, непарные электроны O_2^- обуславливают парамагнетизм надпероксидов и их окраску. Надпероксиды очень сильные окислители и бурно реагируют даже с водой, выделяя кислород.

В химических реакциях пероксидная группировка может без изменений переходить в другие структуры:



Удалось синтезировать нестабильные соединения H_2O_3 и H_2O_4 (устойчивы при $-70^\circ C$).

Органические вещества образуют пероксидные и гидропероксидные группировки в реакциях с молекулярным кислородом по схеме



Органические пероксиды, разлагаясь водой, образуют альдегиды и кетоны в зависимости от строения радикала R . Атака кислородом протекает предпочтительно по вторичному или третичному атомам углерода.

Оксиды химических элементов можно классифицировать по типу химических связей, по способности образовывать соли и по кислотно-основным свойствам.

В зависимости от природы элементов, входящих в состав оксида, связь может изменяться от ионной (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов) до ковалентной (оксиды неметаллов и переходных металлов в высших степенях окисления).

Структура оксидов с ионным типом связи зависит от соотношения ионных радиусов кислорода и металла. Например, соотношение ионных радиусов кислород/

элемент у ионного оксида Na_2O составляет 0,102/0,140 или приблизительно 1 : 1,4; а у ковалентного оксида Cl_2O_7 — 0,027/0,140 или 1 : 5. Установлено, что степень ионности связи у оксида натрия 79%; у оксида хлора(VII) 6%. Как правило, оксиды с ионной структурой имеют кристаллическое строение и довольно высокие температуры плавления.

Для оксидов с преимущественно ионным типом связей характерен нестехиометрический состав (бертоллиды), что объясняется наличием дефектов кристаллической структуры и приводит к переменному составу. Дефектообразование сопровождается ростом энтропии и уменьшением свободной энергии Гиббса образования кристаллического вещества. Формулой оксида титана TiO практически является $\text{Ti}_{0,85}\text{O}_{0,85}$, т.е. в составе оксида присутствует TiO и Ti_2O_3 , что соответствует 85% титана, а оксид железа FeO имеет состав $\text{Fe}_{0,995}\text{O}$ — $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$ с нарушением стехиометрического состава 1 : 1.

Многие оксиды являются полупроводниками. Возникновение «дырочной» проводимости p -типа создается при термической обработке оксида металла в атмосфере кислорода (под давлением). В этом процессе возникают вакансии в катодном окружении в оксиде. При прокаливании оксида при пониженном давлении O_2 концентрация кислорода в узлах кристаллической решетки в оксиде уменьшается и остаются электроны в узлах решетки, ранее принадлежавшие O^{2-} , что обуславливает электронную проводимость (n -типа), которая тем сильнее, чем ниже давление O_2 над оксидом при термическом воздействии.

Ковалентные оксиды чаще всего имеют молекулярное строение и представляют собой газы (NO_2), жидкости (SO_3) или легко летучие твердые вещества (N_2O_5).

Кислородные соединения с ионно-ковалентными связями имеют структуру бесконечных кристаллов и немолькулярное строение. Примером служат кремнезем с формулой $(\text{SiO}_2)_x$ и многие другие оксиды элементов-неметаллов с относительно низкой электроотрицательностью.

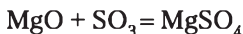
Учитывая способность оксидов образовывать соли, их делят на солеобразующие и несолеобразующие, например, NO . Солеобразующие оксиды подразделяют на основные, амфотерные и кислотные.

Основные оксиды в реакциях с водой образуют основания разной силы. Из кислотных оксидов образуются разной силы кислоты:

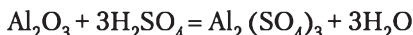




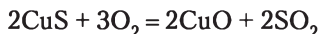
Основные оксиды реагируют с кислотными, например:



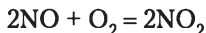
Амфотерные оксиды не реагируют с водой, но образуют с кислотами соли и комплексные соединения, а со щелочами при наличии свободных *p*- или *d*-орбиталей у металла — комплексные соединения, проявляя как основные, так и кислотные свойства в растворах:



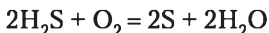
Кислород экзотермически взаимодействует со многими сложными веществами. В этом случае, как правило, образуются оксиды элементов, из которых состоит молекула сложного вещества:



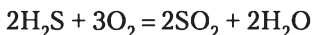
С оксидом азота(II) кислород реагирует уже при комнатной температуре:



Сероводород, реагируя с кислородом при нагревании, образует серу:

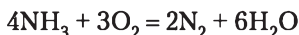


или оксид серы(IV):

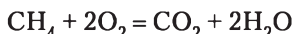


в зависимости от соотношения между сероводородом и кислородом.

При сгорании аммиака в атмосфере кислорода в отсутствии катализаторов реакция протекает по уравнению:



В присутствии катализатора окисление аммиака кислородом получается монооксид азота NO (этот процесс используют при получении азотной кислоты). Особое значение имеет горение углеводородов (природного газа, бензина, керосина) — важнейший источник тепла в быту и промышленности, например:



Взаимодействие углеводородов с кислородом лежит в основе многих важнейших производственных процессов, например, так называемой конверсии метана, проводимой с целью получения водорода:

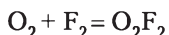


Многие органические соединения (углеводороды с двойной или тройной связью, альдегиды, кетоны, а также скипидар, высыхающие масла и др.) энергично присоединяют кислород. Процесс окисления кислородом питательных веществ в клетках служит источником энергии живых организмов.

С самым активным неметаллом фтором кислород образует соединения в положительных степенях окисления. В этом случае атомы кислорода проявляют *восстановительные* свойства. Так, в соединении O_2F_2 степень окисления кислорода +1, а в соединении OF_2 — +2. Эти соединения принадлежат не к оксидам, а ко фторидам. Фториды кислорода можно синтезировать только косвенным путем, например, действуя молекулярным фтором F_2 на разбавленные водные растворы гидроксида KOH :

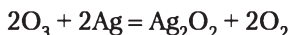


Дифторид кислорода OF_2 — газообразное токсичное соединение, разлагающееся при 200—250°C. Он является сильнейшим окислителем и фторирующим реагентом. Нестабильное соединение диоксифторид образуется в тихом электрическом разряде из простых веществ:

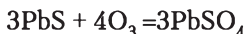


Получены при очень низкой температуре (от –196 до –213°C) и другие фторидные формы кислорода с положительными степенями окисления: O_3F_2 , O_4F_2 , O_6F_2 , у которых предположительно имеется цепочечное строение, например: $\text{F} - (\text{O}_4) - \text{F}$. Эти фториды являются удобной формой хранения фтора, поскольку легко диссоциируют на атомы (энергия диссоциации 70 кДж/моль), в то время как энергия диссоциации молекул F_2 значительно больше (159 кДж/моль).

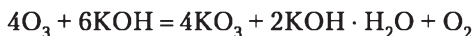
По химическим свойствам аллотропная модификация кислорода — *озон* O_3 во много раз активнее самого кислорода. Он легко обесцвечивает краски, разрушает органические вещества; фосфор, серу переводит в соответствующие оксиды. Даже серебро, обычно устойчивое на воздухе, легко соединяется с озоном, образуя соответствующий пероксид:



Озон способен окислять сульфиды металлов до сульфатов, например:

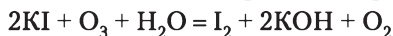


К числу характерных реакций озона относится образование *озонидов* щелочных металлов MeO_3 и щелочно-земельных металлов $\text{Me}(\text{O}_3)_2$ при пропускании озона через водные щелочные растворы, например:



В озонидах NaO_3 , KO_3 , RbO_3 и CsO_3 , содержащих ион O_3^- , степень окисления кислорода равна $-1/3$. Термическая устойчивость озонидов MeO_3 изменяется в ряду $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ и озонидов $\text{Me}(\text{O}_3)_2$ в ряду $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Аналогично изменяется устойчивость пероксидов этих металлов.

При взаимодействии озона с раствором йодида калия выделяется йод, тогда как с кислородом эта реакция не идет:



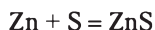
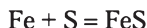
Реакция часто используется как качественная для обнаружения ионов I^- или озона. Для этого в раствор добавляют крахмал, который дает характерный синий комплекс с выделившимся йодом. Реакция качественная еще и потому, что озон не окисляет ионы Cl^- и Br^- .

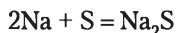
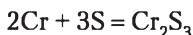
Восстановительными свойствами озон не обладает. Таким образом, озон характеризуется свойствами сильного окислителя и переносчика атома кислорода с выделением свободного O_2 .

Сера

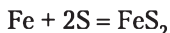
В соединениях сера проявляет степени окисления -2 , $+2$, $+4$, $+6$. Химическая активность серы при нормальных условиях невелика, но при нагревании сера достаточно активно проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства и соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au , Pt и благородных газов (группа 18).

Металлы (активные восстановители) сера окисляет при нагревании, образуя *сульфиды*. При этом такие металлы, как хром и железо, сера окисляет до ближайшей возможной степени окисления:

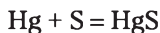




При избытке серы могут образовываться *дисульфиды металлов*, в которых степень окисления атомов серы равна -1 :



Для проведения взаимодействия с большинством металлов серу необходимо предварительно расплавлять. Единственный металл, с которым сера взаимодействует уже при комнатной температуре — ртуть. Это свойство используется в лабораториях для удаления случайно разлитой ртути, пары которой токсичны:

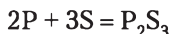
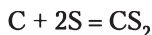


С водородом сера взаимодействует только при нагревании ($150\text{--}200^\circ\text{C}$) с образованием *сероводорода*, но увеличение температуры выше 350°C приводит к протеканию обратной реакции — к распаду полученного вещества:

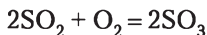
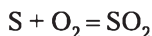


Сера образует также многосернистые водороды общей формулы H_2S_x , так называемые *сульфаны*. Известны многочисленные сероорганические соединения.

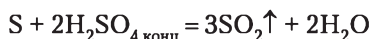
Другие неметаллы, электроотрицательность которых ниже, чем у серы, окисляются ею при нагревании без доступа воздуха:



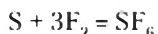
В реакциях с сильными окислителями сера проявляет *восстановительные свойства*. Сера сгорает в атмосфере кислорода с образованием оксида серы(IV) SO_2 . При высоких температурах и в присутствии катализаторов (Pt или V_2O_5) оксид серы(IV) окисляется до оксида серы(VI) SO_3 :



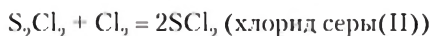
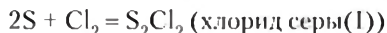
Сера реагирует с *концентрированными кислотами-окислителями* (HNO_3 и H_2SO_4) как *восстановитель*:



Уже на холоде сера энергично соединяется со *фтором*:



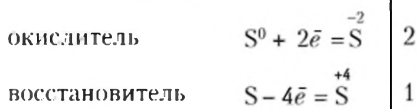
При пропускании газообразного *хлора* через расплавленную серу образуется монохлорид серы S_2Cl_2 , так как для серы очень характерно образование ковалентной связи $\text{S} - \text{S}$. Затем образуется хлорид серы(II) SCl_2 :



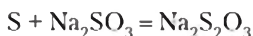
С *бромом* сера образует только S_2Br_2 , йодиды серы неустойчивы.

Соединения серы с азотом (N_4S_4 и N_2S_5) могут быть получены только косвенным путем.

Подобно галогенам, сера при нагревании растворяется в щелочах, при этом происходит реакция *диспропорционирования*:



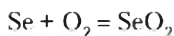
Необычное свойство серы — способность растворяться в концентрированном водном растворе сульфита натрия с образованием *тиосульфата натрия* (закрепитель в фотографии).



Селен

На воздухе селен устойчив. Кислород, вода, хлороводородная (соляная) и разбавленная серная кислоты на него не действуют. Он хорошо растворим в концентрированной азотной кислоте и «царской водке», в щелочах растворяется с окислением. При нагревании селен довольно энергично соединяется со многими элементами. Селен в соединениях имеет степени окисления $-2, +2, +4, +6$.

Селен является аналогом серы. Как и серу, его можно сжечь на воздухе. Горит синим пламенем, распространяя характерный запах гнилой редьки. В результате сгорания селена образуется твердый диоксид SeO_2 белого цвета:

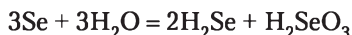


SeO_2 является ангидридом селенистой кислоты H_2SeO_3 (ее соли — *селениты*).

Большинство различных галогенидов селена можно получить непосредственным взаимодействием точных весовых количеств соответствующего галогена с определенным количеством селена. Трудность состоит не в осуществлении реакции между селеном и галогеном, а в получении желаемого стехиометрического соотношения. С фтором, хлором и бромом селен реагирует при комнатной температуре, образуя соединения: SeF_6 , SeF_4 , SeCl_4 , SeBr_4 , Se_2Cl_2 и др. С йодом селен сплавляется, но йодиды не образует.

Выше 200°C селен реагирует с водородом с образованием селеноводорода H_2Se , раствор H_2Se в воде называется селеноводородной кислотой. С максимальным выходом реакция протекает при 575°C . Выше этой температуры реакция становится обратимой. Образующийся селенистый водород H_2Se представляет собой бесцветный газ, легко воспламеняющийся, но относительно устойчивый в атмосфере сухого кислорода.

С водой селен также взаимодействует при нагревании:



С неокисляющими и разбавленными кислотами селен не взаимодействует. Селен реагирует при нагревании с азотной кислотой, с образованием селенистой кислоты H_2SeO_3 :



При кипячении в щелочных растворах он диспропорционирует:

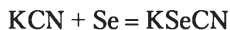
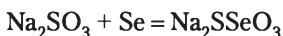


Если селен кипятят в щелочном растворе, через который пропускают воздух или кислород, то образуются красно-коричневые растворы, содержащие *полиселениды*:

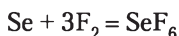
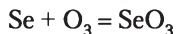


Сера и теллур образуют непрерывный ряд твердых растворов с селеном. С азотом селен дает нитрид Se_3N_4 (получен косвенным путем), с углеродом карбид — CSe_2 . Известны соединения с фосфором P_2Se_3 , P_4Se_3 , P_2Se_5 . При взаимодействии с металлами селен образует *селениды*. Получены многочисленные *комплексные соединения селена*.

Селен взаимодействует с сульфидами и полисульфидами с образованием *тиоселенидов*. При нагревании селена с растворами Na_2SO_3 и KCN протекают реакции:



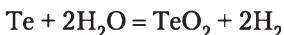
Сильные окислители (озон O_3 , фтор F_2) окисляют селен до Se^{6+} :



Все соединения селена ядовиты. Во всех соединениях селен проявляет свойства неметалла; он обладает заметной склонностью к кислотообразованию, особенно в состоянии высокой валентности.

Теллур

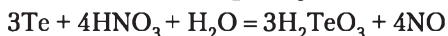
В соединениях теллур проявляет степени окисления -2 ; $+4$; $+6$, реже $+2$. Теллур — химический аналог серы и селена с более резко выраженными металлическими свойствами. Устойчив на воздухе при комнатной температуре даже в мелкодисперсном состоянии. При нагревании на воздухе сгорает голубовато-зеленым пламенем с образованием диоксида TeO_2 , который обладает *амфотерными* свойствами, но трудно растворим в воде. При $100\text{--}160^\circ\text{C}$ теллур окисляется водой:



При кипячении в щелочных растворах теллур диспропорционирует с образованием *теллурида* и *теллурита*:



С хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислотами Te не взаимодействует. Концентрированная H_2SO_4 растворяет Te , образуя катионы Te_4^{2+} окрашивают раствор в красный цвет. Разбавленная HNO_3 окисляет Te до теллуристой кислоты H_2TeO_3 :



Сильные окислители (HClO_3 , KMnO_4) окисляют Te до слабой теллуровой кислоты H_6TeO_6 :

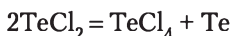


Все галоидные соединения теллура могут быть получены путем взаимодействия элементов. Известны следующие галогениды: TeF_6 , TeF_4 , TeCl_4 , TeCl_2 , TeBr_4 , TeBr_2 , TeI_4 .

Теллуридоводород H_2Te — бесцветный ядовитый газ с неприятным запахом. Он образуется при гидролизе теллуридов. Растворимость его в воде примерно такая же, как у сероводорода, причем растворы показывают ясно выраженную кислую реакцию.

Теллур непосредственно взаимодействует с неметаллами (S, P), а также с металлами (давая, например, K_2Te).

Соединения теллура(II) неустойчивы и склонны к диспропорционированию:

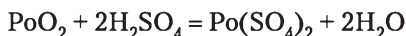


Известны некоторые органические производные теллура, например RTeH , диалкилтеллуриды R_2Te — легкокипящие жидкости с неприятным запахом.

Теллур переходит в шестивалентное состояние лишь под действием наиболее сильных окислителей.

Полоний

По химическим свойствам полоний — прямой аналог серы, селена и теллура. Он проявляет валентности -2 , $+2$, $+4$ и $+6$, что характерно для элемента группы 16. Металлический полоний быстро окисляется на воздухе. Известны полимерный диоксид полония (PoO_2)_x и монооксид полония PoO . Диоксид PoO_2 *амфотерен* с преобладанием основных свойств, со щелочами взаимодействует лишь при сплавлении, образуя полониты Me_2PoO_3 . С кислотами реагирует как основной оксид:

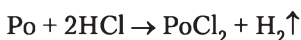


Полоний образует галогениды состава PoHal_2 , PoHal_4 и PoHal_6 . Синтезируют тетрагалогениды взаимодействием металлического полония соответственно с сухим газообразным хлором при 200°C , с парами Br_2 он реагирует при 250°C . Йодиды получают действием сухого I_2 на PoO_2 при 200°C . При нагревании тетрагалогениды разлагаются с образованием более стабильных дигалогенидов, например:



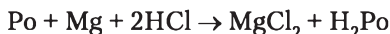
Упариванием растворов PoCl_4 с соответствующим галогенидом одновалентного металла или нагреванием PoCl_4 с галогенидом аммония получены *гексахлорополонаты*: $\text{Cs}_2[\text{PoCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PoCl}_6]$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{PoCl}_6]$.

При действии кислот полоний переходит в раствор с образованием катионов Po^{2+} розового цвета:



Однако под действием собственной радиации дихлорид превращается в желтый PoCl_4 .

При растворении полония в хлороводородной (соляной) кислоте в присутствии магния образуется полонород:



который при комнатной температуре находится в жидком состоянии (от $-36,1$ до $35,3^\circ\text{C}$).

Азотной кислотой полоний окисляется образуя нитрат Po(IV) :



В растворах полоний существует в виде катионов Po^{2+} , Po^{4+} , анионов PoO_3^{2-} , PoO_4^{2-} , а также разнообразных комплексных ионов, например $[\text{PoCl}_6]^{2-}$.

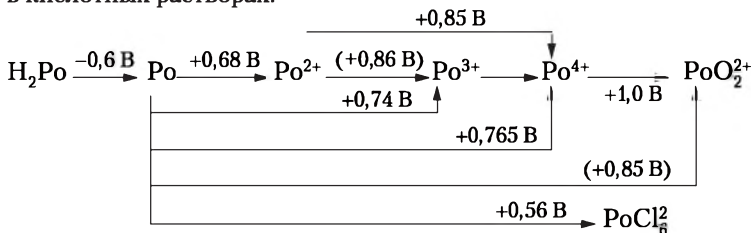
В индикаторных количествах получены кислотный триоксид полония PoO_3 и соли полониевой кислоты, не существующей в свободном состоянии, — полонаты K_2PoO_4 . Подобно теллuru полоний способен с рядом металлов образовывать химические соединения — твердые *полониды* черного цвета (Na_2Po , MgPo , CaPo , ZnPo , HgPo , PtPo и др.), которые получают нагреванием соответствующих металлов с парами полония при $400\text{—}1000^\circ\text{C}$. Этот же результат может быть получен взаимодействием полония с расплавленными щелочами:



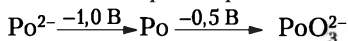
Известен в оксидной форме гидроксид полония — PoO(OH)_2 . В весовых количествах синтезированы сульфаты полония различных составов. Сероводород из растворов солей полония осаждает черный сульфид PoS .

Согласно современным представлениям устойчивость полония в различных степенях окисления может быть представлена схематически:

в кислотных растворах:



в щелочных растворах:



Данная схема позволяет предсказать степень окисления полония в растворе при действии различных окислителей и восстановителей. Однако следует учитывать, что в растворах галогеноводородных кислот, уксусной, щавелевой и некоторых других органических кислот полоний образует прочные комплексные соединения, в которых он находится в наиболее характерной степени окисления +4. Кроме того, для Po(IV) характерно образование устойчивых гидроксокомплексов. В растворах других кислот, таких, как азотная, серная, хлорная, для которых нехарактерно образование комплексов с полонием, имеет место диспропорционирование Po(IV) с образованием соединений двух- и шестивалентного полония.

В водных растворах в области $\text{pH} > 1$ все соли и комплексные соединения полония гидролизуются. При значениях pH 4,5–5 образуется гидроксид полония(IV), растворимый при pH 12. Склонность к гидролизу и комплексообразованию наряду с повышенной сорбируемостью гидролизных форм полония осложняет изучение химии этого элемента.

Подобно теллуру полоний образует элементарноорганические соединения следующих типов: PoR_2 , PoR_4 , PoR_3Hal , PoR_2Hal_2 и PoRHal_3 , где R — алкил или арил, Hal — галоген. Впервые органические производные полония(II) и (IV) были получены В. Г. Хлопиным и его учениками методом специфических носителей.

Химические свойства соединений халькогенов

Соединения с водородом

Некоторые физическо-химические свойства водородных соединений халькогенов представлены в табл. 26.2.

Таблица 26.2

Некоторые физико-химические свойства гидридов $\text{H}_2\text{Э}$ элементов группы 16

Гидрид	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Длина связей Э — H, нм	0,0957	0,1336	0,146	0,169
Энергия связи Э — H, кДж/моль	463	347	276	238
Валентный угол / H — Э — H, °	104.5	92.1	91	90
Дипольный момент, D	1,844	0,92	0,24	—

Окончание табл. 26.2

Гидрид	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Температура плавления, °C	0,0	–85,6	–65,7	–51,0
Температура кипения, °C	100,0	–60,3	–41,4	–2,0
Константы диссоциации: K _{Д1} (до НЭ [–]) K _{Д2} (до Э ^{2–})	10 ^{–14} —	1,05 · 10 ^{–7} 1,23 · 10 ^{–13}	1,55 · 10 ^{–4} 1,00 · 10 ^{–11}	2,29 · 10 ^{–3} 6,76 · 10 ^{–13}

По мере увеличения размеров атомов халькогенов длина связи Н — Э увеличивается, а ее энергия и, следовательно, термодинамическая стабильность гидридов Н₂Э уменьшаются. Понижение устойчивости молекул Н₂S, Н₂Se и Н₂Te по сравнению с Н₂O объясняется ростом размеров *np*-орбиталей и уменьшением их перекрывания с 1s-орбиталями атомов водорода.

Изменение валентного угла Н — Э — Н в ряду Н₂O — Н₂S — Н₂Se — Н₂Te с точки зрения МВС можно объяснить тем, что с ростом размеров атомов халькогенов отталкивание между атомами водорода, а значит, и величина угла Н — Э — Н уменьшаются.

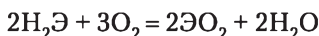
В стандартных условиях гидриды Н₂Э, кроме воды, являются газами. С ростом массы и размеров молекул Н₂Э усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения (см. табл. 26.2). Аномально высокие температуры фазовых переходов у воды объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей.

Газообразные гидриды Н₂Э растворимы в воде примерно одинаково: насыщенный раствор Н₂S при атмосферном давлении и 25°C имеет концентрацию ≈ 0,1 моль/л. В водных растворах Н₂Э ведут себя как слабые двухосновные кислоты (сероводородная, селеноводородная, теллуrowодородная). Сила кислот возрастает от серы к теллуру благодаря понижению энергии связи Э — Н и облегчению протолитического взаимодействия с водой:

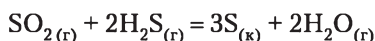


Средние соли этих кислот, т.е. сульфиды, селениды и теллуриды, встречаются в природе как минералы и руды металлов и служат источником получения простых веществ. На различной растворимости сульфидов в растворах с регулируемой кислотностью основаны методы разделения и аналитического определения элементов.

Халькогеноводороды сгорают на воздухе с образованием диоксидов:



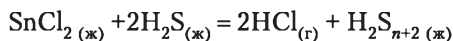
В кислых растворах $\text{H}_2\text{Э}$ ведут себя как мягкие *восстановители*. Восстановительные свойства $\text{H}_2\text{Э}$ усиливаются при переходе от H_2O к H_2Po , о чем свидетельствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, изменяющихся от +1,229 В для воды до –1,4 В для полония. Кислород, галогены, кислоты-окислители, перманганат-ион быстро и количественно взаимодействуют с водными растворами халькогеноводородов, выделяя халькоген в форме простых веществ. Сероводород в зависимости от условий проведения реакции может окисляться до серы, SO_2 , тиосульфата, полиитионатов, H_2SO_4 . Для сероводорода характерна реакция с диоксидом серы:



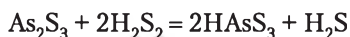
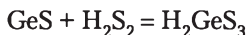
При проведении этой реакции в водных растворах (жидкость Вакенродера) в продуктах найдены сера, тиосульфат-ион, полиитионовые кислоты и другие частицы.

Для серы свойственно образование *полисульфанов* H_2S_n . Соединения с $n = 2-8$ выделены в индивидуальном состоянии, более высокие гомологи — пока только в виде смесей. У селена и теллура в результате окисления селенидов и теллуридов в растворах осаждающиеся простые вещества взаимодействуют с халькогенидами, образуя *полиселениды* и *полителлуриды* (Na_2Se_4 , Na_2Te_6). Однако отвечающие им водородные соединения не выделены.

Полисульфаны синтезируют различными путями:

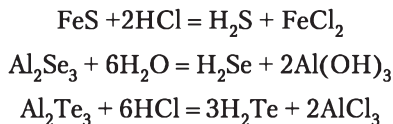


Молекулы полисульфанов образованы неразветвленными цепочками из атомов серы. Они неустойчивы, легко диспропорционируют на H_2S и свободную серу. Бесцветный *дисульфан* H_2S_2 является аналогом пероксида водорода H_2O_2 . Он имеет аналогичное строение и проявляет *окислительные* свойства. С помощью H_2S_2 окисляют сульфиды GeS и SnS до тиопроизводных Ge(IV) и Sn(IV) , а сульфиды As_2S_3 и Sb_2S_3 — до тиопроизводных As(V) и Sb(V) :

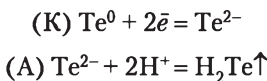


Гидриды H_2S и до некоторой степени H_2Se могут быть получены непосредственно из простых веществ, тогда как H_2Te и H_2Po синтезировать таким образом невозможно из-за их термической неустойчивости. H_2Te выше 0°C распадается во влажном воздухе и на свету. H_2Po еще менее устойчив и может быть получен лишь в следовых количествах.

Гидриды халькогенов легко синтезируют, обрабатывая халькогениды металлов водой или кислотами:



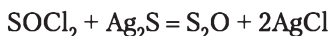
H_2Te удобно также получать катодным восстановлением теллура при 0°C . Анодом служит платиновый электрод, а электролитом 50%-ная серная кислота:



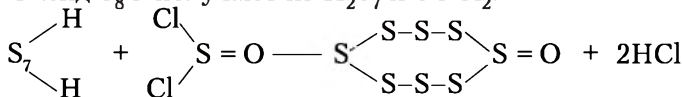
Соединения с кислородом

Свойства диоксидов EO_2 . Наиболее важными являются ди- (EO_2) и триоксиды (EO_3) халькогенов. Для серы же известен и ряд других нестабильных оксидов.

Оксид серы(I) S_2O получают пропусканием тионилхлорида над сульфидом серебра:



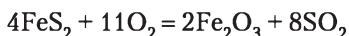
Оксид S_8O получают из H_2S_7 и SOCl_2 :



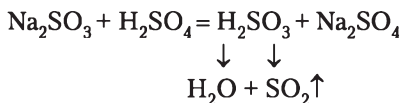
или окислением S_8 трифторуксусной кислотой.

Известен также монооксид серы SO , где степень окисления атомов серы +2. Монооксид серы $\text{SO}(\text{II})$ является большой редкостью, практического применения не имеет, получается в высоком вакууме при дефиците кислорода и при высоковольтном разряде.

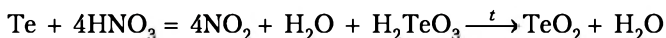
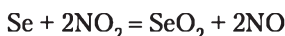
Диоксид серы SO_2 синтезируют непосредственным сжиганием серы на воздухе или длительным отжигом сульфидов, в частности пирита FeS_2 :



В лабораторных условиях пользуются реакцией:



Диоксиды селена SeO_2 и теллура TeO_2 образуются при обработке простых веществ диоксидом азота или концентрированной HNO_3 :



PoO_2 можно получить слабым нагреванием (250°C) металла на воздухе.

Физические свойства диоксидов халькогенов ЭО₂ представлены в табл. 26.3.

Таблица 26.3

**Некоторые физико-химические свойства диоксидов
ЭО₂ элементов группы 16**

Диоксид	SO ₂	SeO ₂	TeO ₂	PoO ₂
Длина связей Э — О, нм	0,1431	0,161	0,183	—
Валентный угол О — Э — О, °	119,3	125	110	—
Дипольный момент, D	1,67	2,70	—	—
Температура плавления, °C	–75,46	(возг.) 315 340 (давл.)	733	552
Температура кипения, °C	–10,01	337	1257	разл.

С увеличением размера атома халькогена возрастает длина связи Э — О и усиливается межмолекулярное взаимодействие: при стандартных условиях SO₂ — газ, а SeO₂, TeO₂ и PoO₂ — твердые вещества.

Диоксид серы SO₂ — бесцветный газ с резким запахом. Молекула SO₂ имеет угловую форму: валентный угол О — S — О равен 119° . Кратность связи S — О составляет 1,5.

Наличие неподеленной электронной пары (электронной плотности) вблизи атома серы объясняет полярность и высокую реакционную способность молекулы SO₂.

Увеличение размера атомов в ряду S — Se — Te — Po отражается в строении твердых диоксидов. Кристалл диоксида серы содержит дискретные молекулы SO₂. Твердый

SeO₂ построен из бесконечных цепочек, в которых атомы Se окружены тремя атомами кислорода в виде пирамиды (SeO₃) с концевым атомом кислорода. В двух полиморфных модификациях α- и β-TeO₂ содержатся группы (TeO₄) типа искаженных тригональных бипирамид, соединенные ребрами или вершинами. Диоксиды TeO₂ и особенно PoO₂, по-существу, ионные соединения.

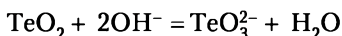
С ростом радиуса увеличиваются и координационные числа атомов халькогенов в диоксидах от 2 (SO₂) до 3 (SeO₂), 4 (TeO₂) и 8 (PoO₂).

Диоксид SO₂ хорошо растворяется в воде (39,3 объема в 1 объеме H₂O при 20°C, т.е. около 10% по массе) с образованием гидратов SO₂ · nH₂O. Раствор имеет кислую реакцию, но в индивидуальном виде *сернистая кислота* H₂SO₃ не выделена из-за ее термодинамической неустойчивости.

Твердый диоксид селена также хорошо растворим в воде, и при этом образуется *селенистая кислота*:



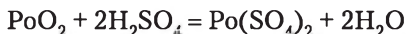
Диоксиды TeO₂ и PoO₂ в воде не растворяются в силу высокой энергии кристаллической решетки. В щелочной среде TeO₂ образует *теллуриты* металлов:



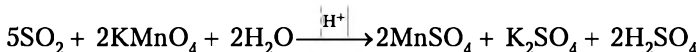
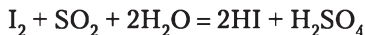
Диоксид TeO₂ легко растворяется в разбавленном водном растворе HCl:



Диоксид PoO₂ взаимодействует со щелочами лишь при сплавлении, а в реакциях с кислотами проявляет основные свойства:

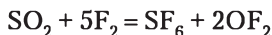


Восстановительные свойства SO₂ обусловлены присутствием в его молекуле неподеленной электронной пары. Диоксид серы взаимодействует с окислителями различной силы (свободные галогены, хлорная, бромная и йодная вода; растворы KMnO₄, H₂SeO₃ и др.), образуя различные производные S(VI):





Реакция со фтором F_2 начинается при температуре около 200°C и протекает с образованием SF_6 :

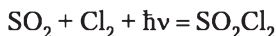


При повышении температуры до $300\text{--}500^\circ\text{C}$ происходит вторичный процесс:



В зависимости от соотношений реагентов возможно образование ряда *оксофторидов* серы: SOF_2 , SOF_4 и SF_5OF .

Диоксид серы фотохимически реагирует с Cl_2 :



где $h\nu$ — квант энергии.

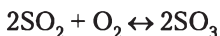
Первичным процессом служит фотохимическая диссоциация молекулы Cl_2 на два атома или радикала $\text{Cl}\cdot$.

Важнейший процесс для химической промышленности и экологии — окисление SO_2 кислородом до SO_3 :

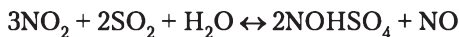


В технике процесс осуществляется при повышенной температуре с использованием катализатора $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$.

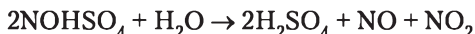
При отсутствии воды при температуре выше 210°C диоксид серы реагирует с NO_2 по стадиям с образованием *нитрозилдисерной кислоты* $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$:



В присутствии следов воды обнаруживаются H_2SO_4 и NOHSO_4 :

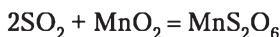


Нитрозилсерная кислота NOHSO_4 разлагается водой:

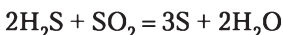


Ранее этот процесс использовался для получения серной кислоты.

При взаимодействии с более слабыми окислителями SO_2 может окисляться до других степеней окисления. Например, при пропускании SO_2 через взвесь MnO_2 в воде образуется *дитионат* MnS_2O_6 , производное серы(V):

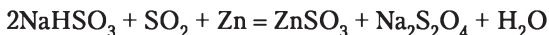
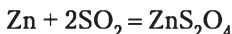


Окислительные свойства SO_2 проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями, например H_2S :



С этим процессом связано образование в природе свободной серы при вулканических процессах.

Взвесь пыли металлического цинка в воде восстанавливает SO_2 до производных серы(III) — *дитионитов* солей *дитионистой кислоты*:



Наличие неподеленной электронной пары в молекуле SO_2 обуславливает не только восстановительные, но и *комплексобразующие свойства*, в частности образование гидратов.

Молекула SO_2 служит нейтральным лигандом в многочисленных комплексах с переходными металлами, например: $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SO}_2)]$, $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\}_2\text{SO}_2]$ и $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$.

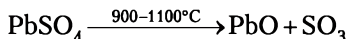
Их образование протекает по донорно-акцепторному механизму, при этом молекула SO_2 может присоединяться (координироваться) к атому металла через атом серы или атом кислорода и действовать как концевой (однодентатный) или мостиковый (бидентатный) лиганды.

Диоксид SeO_2 менее термодинамически стабилен, чем SO_2 и TeO_2 . Он легко восстанавливается аммиаком, гидразином, водным раствором SO_2 до селена красного цвета.

В целом восстановительные свойства диоксидов SeO_2 и TeO_2 более слабые по сравнению с SO_2 .

Диоксид PoO_2 легко растворяется в галогеноводородных кислотах HNaI , образуя тетрагалогениды PoNaI_4 , и не участвует в окислительно-восстановительных реакциях с HNaI .

Свойства триоксидов EO_3 . Среди триоксидов общей формулы EO_3 наиболее важен *триоксид серы* SO_3 , который производится каталитическим окислением SO_2 при 500°C и является сырьем для получения H_2SO_4 . Он выделяется также при термическом распаде сульфатов металлов:



При этом SO_3 частично диссоциирует на SO_2 и O_2 . В лаборатории чистый триоксид серы SO_3 получают про-

пускаяем его над P_2O_5 . Образующийся продукт присоединения (аддукт) $P_2O_5 \cdot SO_3$ при нагревании выделяет чистый препарат SO_3 .

Кристаллический триоксид SO_3 плавится при $16^\circ C$. Мономерная газообразная молекула SO_3 имеет форму симметричного плоского треугольника с длиной связи $S - O$ 0,143 нм и не обладает дипольным моментом. Различные полиморфные модификации твердого триоксида SO_3 построены из тетраэдров SO_4 (рис. 26.2). Они связаны общими вершинами в циклические тримеры S_3O_9 , напоминающие циклические метаполифосфаты и силикаты, или бесконечные спиральные цепи.

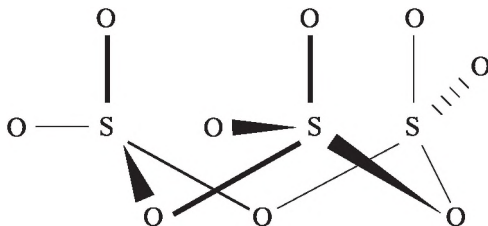
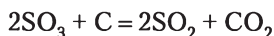
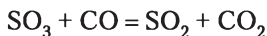


Рис. 26.2. Строение конденсированного S_3O_9

Триоксид серы SO_3 — одно из самых реакционноспособных соединений. Он проявляет окислительные свойства. Серой и углеродом SO_3 восстанавливается до SO_2 :



Выше $500^\circ C$ SO_3 восстанавливается монооксидом CO:



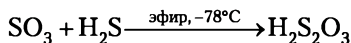
Сульфиды металлов SO_3 восстанавливается до SO_2 или свободной серы.

Особенности взаимодействия SO_3 с галогеноводородами связаны с ростом восстановительных свойств в ряду $HCl - HBr - HI$. Окислительные свойства SO_3 усиливаются с увеличением температуры. При нагревании SO_3 реагирует с газообразным HCl , образуя *хлорсерную кислоту* HSO_3Cl . При дальнейшем повышении температуры HCl восстанавливает SO_3 до SO_2 с одновременным выделением Cl_2 . При взаимодействии с HBr триоксид серы уже при $0^\circ C$ восстанавливается до SO_2 :

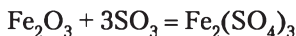


В жидком HI при -51°C немедленно выделяет I_2 , а SO_3 восстанавливается до H_2S .

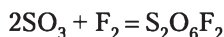
Взаимодействие SO_3 с газообразным H_2S протекает с образованием SO_2 , H_2O , S. Но при $\sim -78^{\circ}\text{C}$ получается твердый аддукт $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ — изомер тиосерной кислоты. При проведении этой реакции в сухом эфире образуется свободная *тиосерная кислота*:



Сульфотриоксид SO_3 действует как сильнейшая кислота Льюиса, образуя с оксидами металлов соответствующие сульфаты, например:

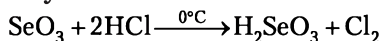


При 170°C SO_3 с газообразным F_2 образует пероксодисульфурилдифторид:



Селенотриоксид SeO_3 получают дегидратацией *селеновой кислоты* H_2SeO_4 при 150°C с помощью фосфорного ангидрида с последующей отгонкой SeO_3 в вакууме. TeO_3 синтезируют дегидратацией *ортотеллуровой кислоты* H_6TeO_6 при 350°C . SeO_3 и TeO_3 при нагревании легко отщепляют кислород и образуют диоксиды. Триоксид SeO_3 хорошо растворяется в воде с образованием H_2SeO_4 . Твердый SeO_3 состоит из тетраэдров SeO_4 , объединенных в циклические тетрамеры Se_4O_{12} . Твердый триоксид теллура построен из октаэдров TeO_6 , объединенных общими вершинами в цепи. В противоположность SO_3 , триоксиды SeO_3 , TeO_3 водой гидратируются слабо.

Триоксид селена SeO_3 обладает сильными окислительными свойствами, окисляя охлажденную хлороводородную (соляную) кислоту:



а также фосфор до P_2O_5 . Смесь SeO_3 с органическими веществами взрывается.

Окислительные свойства триоксида теллура выражены гораздо слабее, он вытесняет хлор из хлороводородной (соляной) кислоты только при нагревании.

Свойства оксокислот халькогенов(IV). Сила кислот халькогенов(IV) (в свободном состоянии выделена лишь H_2SeO_3 , свойства кислот H_2SO_3 и H_2TeO_3 оцениваются по свойствам соответствующих солей) уменьшается в ряду $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ (табл. 26.4).

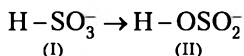
Таблица 26.4

Свойства оксокислот H_2EO_3 элементов группы 16

Оксокислота	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
$pK_1 (\text{H}_2\text{EO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HEO}_3^-)$	1,9	2,6	2,7
$pK_2 (\text{HEO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{EO}_3^{2-})$	7,7	8,3	8,0
E^0 , В (рН 0, $\text{H}_2\text{EO}_3 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ = \text{E} + 3\text{H}_2\text{O}$)	0,45	0,74	0,56
E^0 , В (рН 14, $\text{EO}_3^{2-} + 4\bar{e} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{E} + 6\text{OH}^-$)	-0,66	-0,34	-0,41

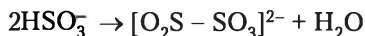
По мере роста радиуса и уменьшения электроотрицательности атом халькогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода гидроксидной группы и тем самым слабее поляризует связь $\text{O} - \text{H}$.

Интересной особенностью соединений S(IV) является их таутомерия, т.е. существование изомеров одинакового состава, но разного строения:



В изомере (I) атом водорода связан с атомом серы, а в изомере (II) — с атомом кислорода.

Изомер (I) обнаружен рентгенографически в солях RbHSO_3 и CsHSO_3 . В концентрированных растворах гидросульфитов образуются *пиросульфиты*:



в которых реализуется связь $\text{S} - \text{S}$, а не $-\text{S} - \text{O} - \text{S}-$. Для гидроселенитов таутомерия не характерна, и они существуют в форме II.

Сера(IV) в сульфит-ионе может переходить в более высокую и более низкую степени окисления, т.е. выступает в качестве восстановителя или окислителя соответственно. Значения стандартных электродных потенциалов для реакций E(IV) приведены в табл. 26.4. При нагревании твердые сульфиты щелочных металлов диспропорционируют:

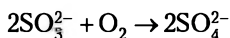


При нагревании в вакууме твердые сульфиты металлов Ca, Sr, Ba разлагаются до соответствующих оксидов:



а на воздухе окисляются до сульфатов.

В отличие от селенитов и теллуридов *сернистая кислота* и ее соли обладают выраженными восстановительными свойствами. Сульфиты в водных растворах медленно окисляются кислородом воздуха:



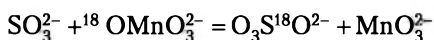
Аналогичная реакция, катализируемая оксидом азота NO, в атмосфере служит источником кислотных дождей.

Сернистая кислота действует как мягкий восстановитель в многочисленных реакциях с солями металлов:



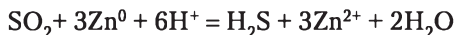
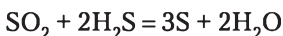
У *селенистой и теллуристой кислот* восстановительные свойства выражены слабее (см. табл. 26.4), т.е. окислить их до производных Se(VI) и Te(VI) значительно труднее.

Отметим, что механизм окислительно-восстановительных реакций может включать прямой перенос атомов кислорода от окислителя к восстановителю. Например, при изучении в щелочной среде кинетики окисления сульфит-иона SO_3^{2-} перманганат-ионом с помощью стабильного изотопа ^{18}O было установлено, что содержание ^{18}O в образующемся сульфат-ионе



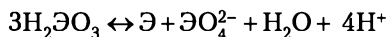
такое же, как в исходном перманганат-ионе. Это означает, что происходит прямой перенос атома кислорода от MnO_4^- к SO_3^{2-} , сопровождающийся одновременным переходом двух электронов.

При взаимодействии с более сильными восстановителями соединения S(IV) проявляют окислительные свойства, например:



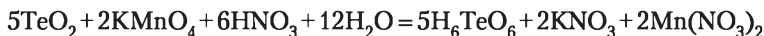
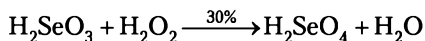
Окислительные свойства теллуристой кислоты H_2TeO_3 выражены сильнее, чем у сернистой кислоты.

Термодинамическая стабильность оксокислот H_2EO_3 по отношению к диспропорционированию на E^0 и EO_4^{2-} увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{TeO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 \gg \text{H}_2\text{SO}_3$. Равновесие реакции



в случае $\text{E} = \text{S}$ смещено вправо, а при $\text{E} = \text{Se}$ и Te — влево.

Свойства оксокислот халькогенов(VI). Оксокислоты халькогенов(VI) H_2SO_4 , H_2SeO_4 и H_6TeO_6 синтезируют окислением их диоксидов (или соответствующих им кислот):



а также окислением простых веществ сильными окислителями:



или обменными реакциями:



Перед окислением SO_2 в SO_3 его очищают промывкой разбавленной серной кислотой, освобождают от капель воды на электрофилтрах, осушают и в смеси с кислородом подают в контактный аппарат с катализатором V_2O_5 на асбесте при температуре 550°C . Стадия растворения серного ангидрида при контактном способе производства происходит в растворе серной кислоты. При растворении в воде SO_3 образует аэрозоли в виде дыма; дым проскакивает через воду и не улавливается полностью, как дым при курении кальяна. При растворении SO_3 в водном растворе H_2SO_4 образуется так называемая дымящая серная кислота или олеум, где концентрация SO_3 превышает 100%, поскольку H_2SO_4 растворяет SO_3 в значительных количествах.

В молекуле H_2SO_4 сера тетраэдрически окружена двумя гидроксидными OH -группами и двумя атомами кислорода. Длины связей $\text{S} - \text{OH}$ и $\text{S} - \text{O}$ в молекуле H_2SO_4 соответственно равны 0,154 и 0,143 нм. Связи $\text{S} - \text{O}$ можно считать двойными, а связи $\text{S} - \text{OH}$ — одинарными. Бесцветные, похожие на лед кристаллы H_2SO_4 имеют слоистую структуру, в которой каждая молекула H_2SO_4 соединена с четырьмя соседними молекулами прочными водородными связями, образуя единый пространственный каркас. При температуре $10,48^\circ\text{C}$ H_2SO_4 плавится с образованием тяжелой ($\rho = 1,838$ г/мл при 15°C) маслянистой жидкости, кипящей при 280°C . У жидкой H_2SO_4 структура почти такая же, как у твердой, только целостность пространственного каркаса нарушена, и его можно представить как совокупность микрокристалликов, постоянно меняющих свою форму. H_2SO_4 смешивается с водой в любых соотношениях,

что сопровождается образованием гидратов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Теплота гидратации настолько велика, что смесь может даже закипеть. Д. И. Менделеев и позже Г. И. Курнаков составили диаграмму составов кристаллогидратов SO_3 (фрагменты условной диаграммы на рис. 26.3), где «горбами» обозначены химические соединения серной кислоты с водой. SO_3 с H_2O образует ряд гидратов, и главный из них $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — *олеум* (лат., масло) — «дымящая серная кислота».

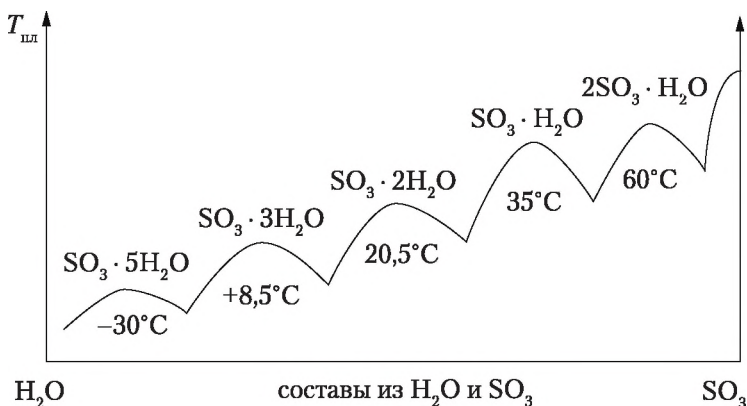
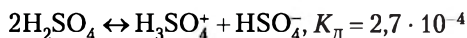
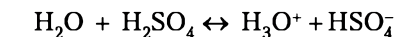


Рис. 26.3. Схематическая диаграмма кристаллогидратов SO_3 с водой

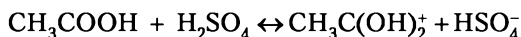
Жидкая H_2SO_4 очень похожа на воду со всеми структурными особенностями и аномалиями. Здесь та же система сильных водородных связей, что и в воде, почти такой же прочный пространственный структурный каркас, такие же аномально высокие вязкость, поверхностное натяжение, температуры плавления и кипения. Диэлектрическая проницаемость H_2SO_4 велика. По этой причине собственная диссоциация (автоионизация) у серной кислоты заметно больше, чем у воды:



Из-за высокой полярности связь $\text{H} - \text{O}$ легко разрывается, причем отщепление протона требует меньших энергетических затрат, чем у воды. По этой причине кислотные свойства у H_2SO_4 выражены сильно, и при растворении в безводной H_2SO_4 большинство соединений, традиционно считавшихся кислотами (CH_3COOH , HNO_3 , H_3PO_4 и др.), ведут себя как основания, вступая в реакции нейтрализации и повышая концентрацию анионов HSO_4^- .



основание



основание

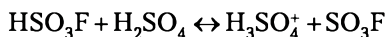


основание

нитронил-

катион

Лишь несколько соединений (HClO_4 , HSO_3F) при растворении в H_2SO_4 ведут себя как слабые кислоты, т.е. протон у них отщепляется легче, чем у H_2SO_4 , что приводит к росту концентрации сольватированного протона H_3SO_4^+ , например,



Серная и селеновая кислоты являются сильными двухосновными кислотами и близки по структуре и свойствам между собой. Их константы диссоциации в водных растворах одного порядка ($K_{\text{д}_2}$ для HSO_4^- и HSeO_4^- равны $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $2,19 \cdot 10^{-2}$ соответственно). Селенаты изоморфны с сульфатами, образуя, например, квасцы составов $\text{MeAl}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где Me — щелочной металл.

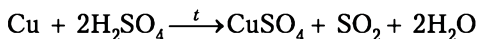
Строение *ортотеллуровой кислоты* H_6TeO_6 отличается от строения серной и селеновой кислот. Кристаллическая структура твердой H_6TeO_6 ($T_{\text{пл}} = 136^\circ\text{C}$) построена из молекул правильной октаэдрической формы, которые сохраняют свою форму и в растворах. Теллулаты не изоморфны с сульфатами и селенатами. Ортотеллуровая кислота щелочью титруется как одноосновная с образованием солей $\text{Me}^{\text{I}}\text{TeO}(\text{OH})_5$, она слабее угольной кислоты. Получены продукты полного (Ag_6TeO_6 , Na_6TeO_6) и частичного (NaH_5TeO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{TeO}_6$) замещения протонов ионами металлов.

Селеновая кислота более сильный окислитель, чем H_2SO_4 и H_6TeO_6 . Она растворяет без нагревания Cu и даже Au:



окисляет ионы галогенидов, кроме фторида, до свободных галогенов, под ее действием воспламеняется клетчатка. *Ортотеллуровая кислота* также более сильный окислитель, чем серная кислота. Наиболее частыми продуктами восстановления H_2SeO_4 и H_6TeO_6 являются простые вещества.

Серная кислота обладает сильными окислительными свойствами только в концентрированном виде и при нагревании:



Продуктами ее восстановления в зависимости от условий проведения реакций могут быть SO_2 (при избытке H_2SO_4), H_2S , S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, полиотионаты (при недостатке H_2SO_4).

В ряду $\text{SO}_4^{2-} - \text{SeO}_4^{2-} - \text{H}_5\text{TeO}_6^-$ наблюдается аномалия в последовательности изменения термодинамической стабильности и окислительной способности: селеновая кислота и ее соли термодинамически оказываются менее стабильными и более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли S (VI) и Te (VI). Можно полагать, что рассматриваемые аномалии связаны с понижением прочности связи $\text{Se} - \text{O}$ по сравнению со связью $\text{S} - \text{O}$. Это вызвано увеличением размера и энергий $4s$ - и $4p$ -орбиталей атома селена по сравнению с размером и энергиями $2s$ - и $2p$ -орбиталей кислорода и, следовательно, с уменьшением взаимодействия (перекрывания) $4s$ -, $4p$ -орбиталей селена и $2s$ -, $2p$ -орбиталей кислорода. Повышение стабильности и уменьшение окислительной способности оксосоединений при переходе от Se (VI) к Te (VI) обусловлено особенностями строения и увеличением прочности связи $\text{Te} - \text{O}$ в октаэдрических ионах TeO_6 по сравнению со связью $\text{Se} - \text{O}$ в тетраэдрах. Атом теллура по сравнению в атоме селена имеет больший радиус, для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях и, соответственно, к повышению прочности связи.

Серную кислоту H_2SO_4 правильнее называть *ортосерной кислотой*, так как в ней содержится наибольшее число гидроксидных групп, связанных с одним атомом серы (VI). При дегидратации H_2SO_4 или при насыщении водного раствора серной кислоты триоксидом серы:



два тетраэдра SO_4^{2-} связываются общим атомом кислорода в вершине тетраэдра в *дисерную кислоту* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (рис. 26.4).



Рис. 26.4. Образование дисерной кислоты

Известны олигомерные ионы $(S_nO_{3n+1})^{2-}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$
 Большинство оксокислот серы(VI) генетически удобно рассматривать как результат замещения кислорода или гидроксидной группы на изoeлектронные частицы (рис. 26.5) в зависимости от направлений процесса.

На рис. 26.5 при замещении в H_2SO_4 (I) конечного атома кислорода на атом серы и атом селена образуется *тиосерная кислота* $H_2S_2O_3$ (II) и *селеносерная кислота* H_2SSeO_3 (II) и *селеносерная кислота* $H_2S_2O_3$ (II) и *селеносерная кислота* H_2SSeO_3 (II)

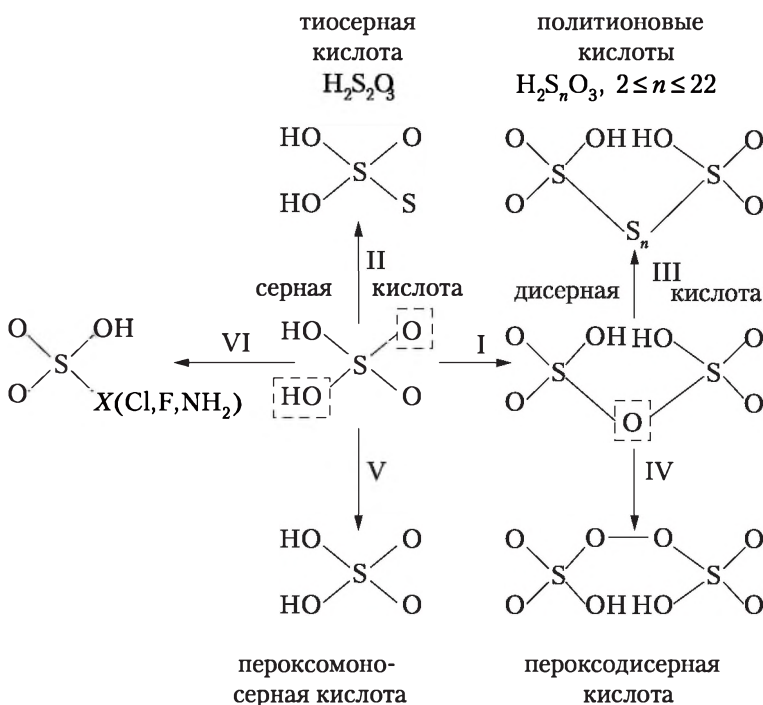
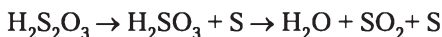


Рис. 26.5. Схема образования оксокислот серы(VI)

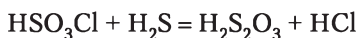
соответственно. При замещении мостикового атома кислорода в дисерной кислоте (IV) на один или цепочку атомов серы (III) возникает ряд политионовых кислот, а на пероксидную группу $-O-O-$ (IV) — *пероксодисерная кислота*. Гидроксидная группа OH в H_2SO_4 может заместиться на гидропероксигруппу OOH (V) с образованием *пероксомоносерной кислоты*, или *кислоты Каро* H_2SO_5 , а также

на атом галогена или аминогруппу NH_2 (VI) с образованием *галогенсульфоновой* ($X = \text{F}, \text{Cl}$) или *сульфаминовой* $(\text{NH}_2)(\text{HO})\text{SO}_2$ кислот соответственно.

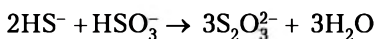
Тиосерная кислота и тиосульфаты. Свободная *тиосерная кислота* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (см. рис. 26.5) в присутствии воды и в кислой среде необратимо распадается по упрощенной схеме



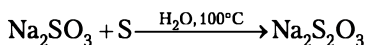
поэтому выделить ее из водных растворов невозможно. Свободная кислота получена при низкотемпературном взаимодействии сероводорода и хлорсульфоновой кислоты:



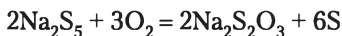
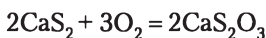
В отличие от тиосерной кислоты ее устойчивые соли легко образуются при взаимодействии растворов сульфитов с H_2S :



или при кипячении их растворов с серой получают тиосульфаты:

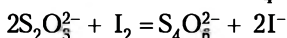


а также тиосульфаты являются конечным продуктом при окислении полисульфидов кислородом воздуха:

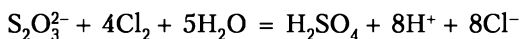


По строению ион тиосульфата близок к иону SO_4^{2-} : тетраэдр $[\text{SO}_3\text{S}]$ несколько искажен из-за большей длины связи $\text{S} - \text{S}$ (0,197 нм) по сравнению со связями $\text{S} - \text{O}$ (0,148 нм).

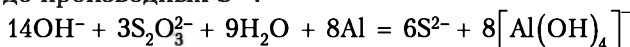
В связи с наличием атомов серы в степени окисления -2 ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ обладает восстановительными свойствами, например, слабыми окислителями (I_2 , Fe^{3+}) тиосульфат окисляется до *тетратионат-аниона* $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



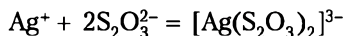
а более сильными окислителями — до сульфат-иона:



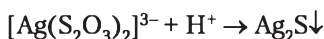
Сильными восстановителями ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ восстанавливается до производных S^{2-} :



Тиосульфат-ион — сильный комплексообразователь, использующийся в фотографии для удаления с фотопленки невосстановленного бромида серебра в виде комплексного аниона:

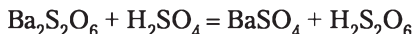


Отметим, что металлами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ион координируется через атом серы, поэтому тиосульфатные комплексы легко превращаются в соответствующие сульфиды, например:



Политионовые кислоты и их соли. При замещении мостикового кислорода в дисерной кислоте на один или цепочку атомов серы возникают ди-, три- и другие политионовые кислоты $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, где $2 < n < 22$ (см. рис. 26.5, III).

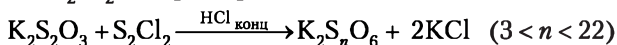
Благодаря возникновению связи S — S степень окисления атомов серы в *дитионовой кислоте* $\text{HO}_3\text{S} - \text{SO}_3\text{H}$ считается пониженной до +5. Кислота в свободном виде не выделена, однако обменным взаимодействием



получены ее достаточно концентрированные растворы. Соли, *дитионаты*, синтезируют окислением водных растворов SO_2 суспензиями порошков оксидов марганца или железа (MnO_2 , Fe_2O_3):

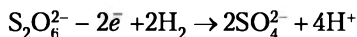


При $n > 3$ степень окисления серы в политионовых кислотах $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ уменьшается ниже +4, например $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ и т.д. Сложные политионаты, содержащие до 23 атомов серы, получены из тиосульфатов с помощью SCl_2 или S_2Cl_2 , например:

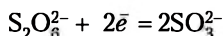


Сера благодаря способности к катенации и разнообразию степеней окисления образует множество оксокислот различной устойчивости. Сероводород H_2S термодинамически способен восстанавливать все оксокислоты до свободной серы. Все оксокислоты могут диспропорционировать на серную кислоту и серу. Окислителями средней силы их можно окислять до H_2SO_4 , а сильными восстановителями — восстановить до сероводорода или его солей. *Дитионаты*

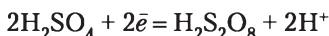
действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) окисляются до сульфатов:



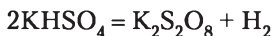
а сильными восстановителями (например, амальгама натрия) восстанавливаются до сульфитов и дитионитов ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$):



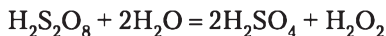
Пероксиды и галогенсульфоновые кислоты. При замене мостикового кислорода пироксерной кислоты на пероксидную группу — O — O — образуется *пероксодисерная кислота* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (см. рис. 26.5, IV). Ее синтезируют электролизом водного раствора H_2SO_4 :



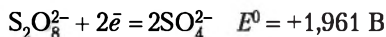
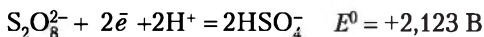
а наиболее важные соли, *персульфаты* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, получают анодным окислением сульфатов:



Структура иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ представляет собой два тетраэдра SO_4 , соединенных между собой пероксидной группой — O — O —. Реакция взаимодействия кислоты с водой используется для получения пероксида водорода:

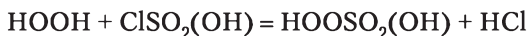


Соли пероксодисерной кислоты — сильнейшие окислители:

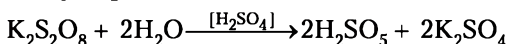


Ион $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в присутствии катализатора окисляет ион Mn^{2+} непосредственно в перманганат.

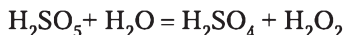
При замене атома кислорода гидроксидной группы в H_2SO_4 на пероксидную группу образуется *пероксомоносерная кислота* H_2SO_5 (см. рис. 26.5, V). Безводную H_2SO_5 получают при взаимодействии хлорсерной кислоты с безводным пероксидом водорода:



а также при действии концентрированной кислоты H_2SO_4 на пероксодисульфаты:



Кислота H_2SO_5 является одноосновной, так как атом Н пероксидной группировки не диссоциирует. Она активно взаимодействует с водой:



В кристаллическом виде взрывоопасна. Ее соли термически мало устойчивы и при нагревании отщепляют кислород.

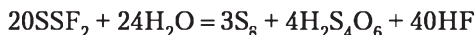
При замещении гидроксидной группы серной кислоты на изоэлектронные группы F^- , Cl^- (см. рис. 26.5, VI) образуются соответственно *фтор-* ($\text{F}(\text{OH})\text{SO}_2$) и *хлорсульфоновая* ($\text{Cl}(\text{OH})\text{SO}_2$) кислоты. Практически их синтезируют взаимодействием галогеноводородных кислот HF (HCl) с жидким SO_3 . Фторсульфоновая кислота в отличие от хлорсульфоновой практически не гидролизуетс^я водой. Введение фтора из-за усиления поляризации связи $\text{O} - \text{H}$ приводит к повышению силы фторсульфоновой кислоты.

Галогениды халькогенов. Среди различных классов соединений халькогенов их галогениды наиболее многочисленны и разнообразны. Синтезированы и выделены галогенидные соединения, содержащие атомы халькогенов в различных степенях окисления — от низших (S_nCl_2 и S_nBr_2 ($n = 3-8$), Te_nCl_2 , S_2Hal_2 и Se_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), TeI) до высших (ЭФ_6). Прочность химических связей сера — галоген понижается от F к I, благодаря чему, например, не образуются бинарные йодиды серы и селена.

Галогениды халькогенов преимущественно синтезируют взаимодействием простых веществ, либо восстановлением высших галогенидов свободными халькогенами:



Фториды во многом отличаются от других галогенидов по устойчивости, химической активности и составу. Соединения FSSF (1,2-дифтородисульфид) и SSF_2 (1,1-дифтородисульфид или тионилфторид) и аналогичные S_2Cl_2 и Se_2F_2 представляют редкие в неорганической химии примеры структурной изомерии. В воде они быстро гидролизуются с выделением S_8 , NHal и смеси политионовых кислот, например:



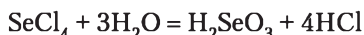
1,1-Дихлородисульфид S_2Cl_2 широко используется в качестве вулканизатора резины и хлорирующего реагента при вскрытии некоторых минералов.

Дигалогениды ЭHal_2 можно получить галогенированием молекул $\text{Э}_2\text{Hal}_2$:

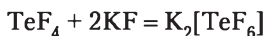
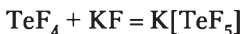


ЭHal_2 характеризуются низкими температурами кипения. Молекулы ЭHal_2 имеют угловую форму. Устойчивость дигалогенидов возрастает к Po.

Наиболее многочисленны *тетрагалогениды*, которые синтезируют различными путями: $\text{Э} + \text{Hal}_2$, $\text{ЭO}_2 + \text{Hal}_2$, $\text{CCl}_4 + \text{ЭO}_2$ и т.д. Структуры газообразных молекул SF_4 и SeF_4 описываются по методу отталкивания валентных электронных пар и представляют собой тригональную бипирамиду с экваториальной позицией, занятой неподеленной электронной парой. Благодаря этому структура сильно искажается: экваториальный угол между связями $\text{F} - \text{S} - \text{F}$ уменьшается от идеального 120° до 103° и аксиальные атомы $\text{F}_{\text{акс}}$ отталкиваются к атомам $\text{F}_{\text{экв}}$. При этом идеальный угол $\text{F}_{\text{акс}} - \text{S} - \text{F}_{\text{акс}}$ 180° уменьшается до 179° , а длина связей $\text{S} - \text{F}_{\text{акс}}$ и $\text{S} - \text{F}_{\text{экв}}$ оказывается разной. Влияние неподеленной электронной пары у SeF_4 еще более сильное: угол $\text{F}_{\text{акс}} - \text{Se} - \text{F}_{\text{акс}}$ уменьшается до $169,2^\circ$. Тетрахлорид серы SCl_4 весьма неустойчив и распадается при температуре выше -20°C . Для твердых галогенидов SeHal_4 и TeHal_4 характерно образование тетрамеров. Тетрагалогениды полония имеют солеобразный характер. Тетрагалогениды S, Se, Te и Po, будучи кислотными соединениями, сравнительно легко гидролизуются с образованием соответствующих кислот:



и взаимодействуют с галогенидами металлов:



Образование комплексных галогенидов свойственно также и полонию:

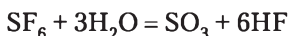


Геометрическая форма комплексных ионов $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ и $[\text{TeF}_6]^{2-}$ соответствует правильному октаэдру, а иона $[\text{TeF}_5]^-$ — пирамиде, поскольку одна из вершин октаэдра занята неподеленной электронной парой Te(IV).

Из галогенидов халькогенов в высшей степени окисления получены гексафториды SF_6 , SeF_6 и TeF_6 . Среди всех

галогенидов SF_6 выделяется устойчивостью и химической инертностью. Газообразный при комнатной температуре гексафторид серы SF_6 не имеет ни запаха, ни вкуса, не горит, выдерживает нагревание до 500°C без разложения, не взаимодействует с большинством металлов и неметаллов даже при нагревании. По отношению к воде SeF_6 напоминает SF_6 , но разлагается водными растворами солей KI и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. TeF_6 в течение суток гидролизуетается полностью.

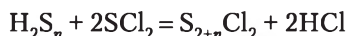
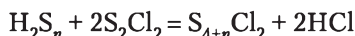
Относительная устойчивость SF_6 по сравнению с SF_4 обусловлена кинетическими факторами. Шесть атомов фтора стерически экранируют атом серы и мешают приближению возможных атакующих групп. Термодинамически же гидролиз SF_6 (в газовой фазе):



возможен, поскольку изменение энергии Гиббса этого процесса составляет $\delta G^\circ = -301,2$ кДж/моль. В связи с инертностью и исключительными диэлектрическими свойствами SF_6 широко используется в качестве газообразного изолятора в высоковольтных аппаратах.

Помимо описанных синтезированы низшие галогениды S_nHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, n = 3-8$).

Благодаря меньшей электроотрицательности Cl и Br по сравнению с F и меньшей энергии связей $\text{S}-\text{Cl}$ и $\text{S}-\text{Br}$ по отношению к $\text{S}-\text{F}$ в низших хлоридах и бромидов проявляется способность серы к катенации. С помощью реакций типа:



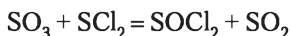
выделены индивидуальные соединения S_nCl_2 и S_nBr_2 ($n = 3-8$). В смесях существуют дихлоросульфаны до $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$, при этом олигомеры — S_n — стабилизируются образованием концевых связей $\text{S}-\text{Cl}$.

У Te существует несколько субгалогенидов, полученных по реакциям $\text{Te} + \text{Hal}_2$ и характеризующихся наличием зигзагообразных гомоатомных цепей из атомов Te . Эти цепи во многом аналогичны цепям в свободном теллуре.

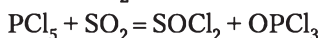
Оксогоалогениды. Среди тионилгалогенидов известны SOF_2 , SOCl_2 , SOBr_2 . Аналогичные соединения получены с селеном. Тионилгалогениды SOF_2 и SOCl_2 представляют собой бесцветные и легко летучие жидкости. Соединения Se обладают более высокими температурами плавления

и кипения. Молекулы ЭOHal_2 характеризуются пирамидальным строением с неподеленной электронной парой, направленной от плоскости OHal_2 .

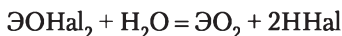
Практически важен тионилхлорид SOCl_2 . Его получают в промышленном масштабе взаимодействием:



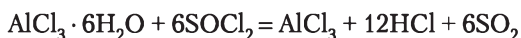
В лаборатории тионилхлорид с хорошим выходом образуется при хлорировании SO_2 с помощью PCl_5 :



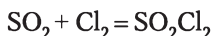
Соединения ЭOHal_2 быстро разлагаются водой:



На этой реакции основано использование SOCl_2 в качестве эффективного осушителя и как реагента для получения безводных хлоридов металлов:

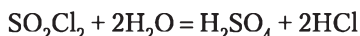


Выше температуры кипения (76°C) SOCl_2 распадается на S_2Cl_2 , SO_2 и Cl_2 , становясь при этом хлорирующим и окисляющим реагентом. Оксогалогенидные производные серы, селена и теллура(VI) SO_2Hal_2 , SeO_2Hal_2 и TeO_2F_2 представляют собой химически активные соединения и в обычных условиях существуют в виде бесцветных и летучих жидкостей или газов. Наиболее практически важное из них соединение, сульфурилхлорид SO_2Cl_2 , синтезируют в промышленном объеме прямым хлорированием SO_2 в присутствии катализатора:



Соединение устойчиво до 300°C и затем диссоциирует на SO_2 и Cl_2 . Благодаря этому, используется в качестве хлорирующего и окислительного реагента.

SO_2Cl_2 может рассматриваться как хлорангидрид серной кислоты:



Молекулы SO_2Hal_2 представляют собой искаженные тетраэдры с находящимися внутри них атомами серы и с валентными углами $\text{O} - \text{S} - \text{O}$, близкими к 120° ($120-126^\circ$).

Применение

Применение **кислорода** очень разнообразно. Основные количества получаемого из воздуха кислорода исполь-

зуются в металлургии. Кислородное (а не воздушное) дутье в доменных позволяет существенно повышать скорость доменного процесса, экономить кокс и получать чугун лучшего качества. Кислородное дутье применяют в кислородных конверторах при переделе чугуна в сталь. Чистый кислород или воздух, обогащенный кислородом, используется при получении и многих других металлов (меди, никеля, свинца и др.). Первые опыты по применению дутья, обогащенного кислородом, в доменном производстве для выплавки передельного чугуна и ферромарганца были проведены одновременно в России и в Германии в 1932—1933 гг. На каждый дополнительный процент кислорода в дутье производительность увеличивается примерно на 2,5%, а расход кокса снижается на 1%.

Технический кислород используют в процессах газопламенной обработки металлов, при сварке, кислородной резке, поверхностной закалке, металлизации и др., а также в авиации, на подводных судах и т.д. Технологический кислород применяют в химической промышленности при получении искусственного жидкого топлива, смазочных масел, азотной и серной кислот, метанола, аммиака и аммиачных удобрений, пероксидов металлов и других химических продуктов. Жидкий кислород применяют при взрывных работах, в реактивных двигателях и в лабораторной практике в качестве хладагента.

Заклученный в баллоны чистый кислород используют для дыхания на больших высотах, при космических полетах, при подводном плавании и др. В медицине кислород дают для вдыхания тяжело больным, применяют для приготовления кислородных, водяных и воздушных (в кислородных палатках) ванн, для внутримышечного введения и т.п.

В пищевой промышленности кислород зарегистрирован в качестве пищевой добавки E941, как пропеллент и упаковочный газ.

Аллотропная модификация кислорода — озон применяется на практике для отбеливания тканей и уничтожения запаха жиров и масел, дезинфекции воздуха, стерилизации воды, поступающей в городской водопровод и т.д.

Среди вещей, окружающих нас, мало таких, при изготовлении которых не нужны *сера* и ее соединения. Бумага, резина, эбонит, спички, ткани, лекарства, косметика, пластмассы, краска, удобрения, ядохимикаты — далеко не полный перечень предметов и веществ, для производства которых нужна сера. Чтобы изготовить, например, автомобиль,

нужно израсходовать около 14 кг серы. Можно без преувеличения сказать, что промышленный потенциал страны довольно точно определяется потреблением серы.

Значительную часть мировой добычи серы поглощает бумажная промышленность (соединения серы помогают выделить целлюлозу). Чтобы произвести 1 т целлюлозы, нужно затратить более 100 кг серы. Много элементарной серы потребляет и резиновая промышленность — для вулканизации каучуков.

В сельском хозяйстве сера применяется как в элементарном виде, так и в различных соединениях. Она входит в состав препаратов для борьбы с вредителями. Наряду с фосфором, калием и другими элементами сера необходима растениям. Большая часть вносимой в почву серы не усваивается ими, но помогает усваивать фосфор. Серу вводят в почву вместе с фосфоритной мукой. Имеющиеся в почве бактерии окисляют ее, образуя серную и сернистую кислоты реагируют с фосфоритами, в результате чего получают фосфорные соединения, хорошо усваиваемые растениями.

Однако основной потребитель серы — химическая промышленность. Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты. Чтобы получить 1 т H_2SO_4 , нужно сжечь около 300 кг серы. Роль серной кислоты в химической промышленности сравнима с ролью хлеба в нашем питании.

Значительное количество серы (и серной кислоты) расходуется при производстве взрывчатых веществ и спичек. Чистая и освобожденная от примесей сера нужна для производства красителей и светящихся составов. Соединения серы находят применение в нефтехимической промышленности. В частности, они необходимы при производстве антидетонаторов, смазочных веществ для аппаратуры сверхвысоких давлений. В охлаждающих маслах, ускоряющих обработку металла, содержится иногда до 18% серы. Сера необходима и таким отраслям промышленности, как горнодобывающая, пищевая, текстильная.

Благодаря дешевизне и надежности **селен** используется в преобразовательной технике в выпрямительных полупроводниковых диодах, а также для фотоэлектрических приборов, электрофотографических копировальных устройств (аморфный селен), для синтеза различных селенидов, в качестве люминофоров в телевидении, оптических и сигнальных приборах, терморезисторах и т.п. Селен широко применяется для обесцвечивания зеленого стекла и получе-

ния рубиновых стекол; в металлургии — для придания литой стали мелкозернистой структуры, улучшения механических свойств нержавеющей сталей; в химической промышленности — в качестве катализатора. Используется селен также в фармацевтической промышленности и других отраслях.

Теллур применяется в производстве сплавов свинца с повышенной пластичностью и прочностью (например, для производства кабелей). При введении 0,05% теллура потери свинца на растворение под воздействием серной кислоты снижаются в десять раз, что используется в производстве свинцово-кислотных аккумуляторов. Также велика его роль в производстве полупроводниковых материалов, в частности теллуридов свинца, висмута, сурьмы, цезия. Важное значение в ближайшие годы приобретет производство теллуридов лантанидов, их сплавов и сплавов с селенидами металлов для производства термоэлектрогенераторов с весьма высоким (до 72–78%) КПД, что позволит применить их в энергетике и в автомобильной промышленности.

Недавно обнаружена очень высокая термо-ЭДС в теллуриде марганца (500 мкВ/К) и в его сочетании с селенидами висмута, сурьмы и лантанидов, что позволяет не только достичь весьма высокого КПД в термогенераторах, но осуществить уже в одной ступени полупроводникового холодильника охлаждение вплоть до области криогенных (температурный уровень жидкого азота) температур и даже ниже. Лучшим материалом на основе теллура для производства полупроводниковых холодильников в последние годы явился сплав теллура, висмута и цезия, который позволил получить рекордное охлаждение до -237°C . В то же время как термоэлектрический материал перспективен сплав теллур-селен (70% селена), который имеет коэффициент термо-ЭДС около 1200 мкВ/К.

Исключительное значение получили сплавы КРТ (кадмий-ртуть-теллур), которые применимы для обнаружения излучения от стартов ракет и наблюдения за противником из космоса через атмосферные окна независимо от облачности. КРТ является одним из наиболее дорогих материалов в современной электронной промышленности.

Недавно получены системы, состоящие из трех-четырех фаз, имеющих в своем составе теллур и обладающих сверхпроводимостью, которая не исчезает при температуре несколько выше температуры кипения жидкого аммиака.

Теллур используется в процессе вулканизации каучука. В виде диоксида теллур применяется для варки специаль-

ных марок стекла, кроме того, некоторые стекла на основе теллура являются полупроводниками (достоинство таких стекол — прозрачность, легкоплавкость и электропроводность), что нашло применение в конструировании специальной химической аппаратуры (реакторов).

Ограниченное применение теллур находит для производства ламп (его пары имеют спектр, очень близкий к солнечному). Сплав теллура применяется в перезаписываемых компакт-дисках для создания деформируемого отражающего слоя.

Полоний-210 в сплавах с бериллием и бором применяется для изготовления компактных и очень мощных нейтронных источников, практически не создающих γ -излучения (однако короткоживущих ввиду малого времени жизни радионуклида ^{210}Po : $T_{1/2} = 138,376$ сут.). α -Частицы полония-210 рождают нейтроны на ядрах бериллия или бора в (α, n) -реакции. В герметичные металлические ампулы заключена покрытая полонием-210 керамическая таблетка из карбида бора или карбида бериллия. Такой нейтронный источник легок и портативен, совершенно безопасен в работе и очень надежен. Например, латунная ампула диаметром два и высотой четыре сантиметра ежесекундно дает до 90 миллионов нейтронов.

Полоний также применялся в электродных сплавах автомобильных свечей зажигания для уменьшения напряжения возникновения искры.

Важной областью применения полония является его использование в виде сплавов со свинцом, иттрием или самостоятельно для производства мощных и весьма компактных источников тепла для автономных установок, например космических. Один кубический сантиметр полония-210 выделяет около 1320 Вт тепла. Эта мощность весьма велика, она легко приводит полоний в расплавленное состояние, поэтому его сплавляют, например, со свинцом. Хотя эти сплавы имеют заметно меньшую энергоплотность (150 Вт/см^3), они более удобны к применению и безопасны, так как полоний-210 испускает альфа-частицы, проникающая способность и длина пробега которых минимальны. Например, у советского лунохода для обогрева приборного отсека применялся полониевый обогреватель.

Полоний-210 в сплаве с легким изотопом лития (^6Li) может существенно снизить критическую массу ядерного заряда и стать своего рода ядерным детонатором. Поэтому полоний является стратегическим металлом, должен строго учитываться и храниться под контролем государства.

Физиологическое воздействие

Кислород необходим для существования жизни на Земле: животные и растения потребляют кислород в процессе дыхания, а растения выделяют кислород в процессе фотосинтеза. Кислород — основной биогенный элемент, входящий в состав молекул всех важнейших веществ, обеспечивающих структуру и функции клеток — белков, нуклеиновых кислот, углеводов, липидов (жиров), а также множества низкомолекулярных соединений.

В каждом растении или животном кислорода гораздо больше, чем любого другого элемента — в среднем около 70%. Мышечная ткань человека содержит 16% кислорода, костная ткань — 28,5%; всего в организме среднего человека при массе тела 70 кг, содержится 43 кг кислорода. В организм животных и человека кислород поступает в основном через органы дыхания — свободный кислород и с водой — связанный кислород.

Понижение содержания кислорода (гипоксия) в тканях и клетках при облучении организма ионизирующей радиацией обладает определенным защитным действием — это так называемый кислородный эффект. Его используют в лучевой терапии: повышая содержание кислорода в опухоли и понижая его содержание в окружающих тканях усиливают лучевое поражение опухолевых клеток и уменьшают повреждение здоровых.

Длительное вдыхание воздуха, обогащенного кислородом, опасно для здоровья человека. Высокие концентрации кислорода вызывают в тканях образование свободных радикалов, нарушающих структуру и функции биополимеров. При некоторых заболеваниях применяют насыщение организма кислородом под повышенным давлением — гипербарическую оксигенацию.

Потребность организма в кислороде определяется уровнем (интенсивностью) обмена веществ, который зависит от массы и поверхности тела, возраста, пола, характера питания, внешних условий и др. В экологии как важную энергетическую характеристику определяют отношение суммарного дыхания (т.е. суммарных окислительных процессов) сообщества организмов к его суммарной биомассе.

Аллотропическая модификация кислорода O_3 (озон) токсична. Небольшая примесь озона к воздуху не оказывает выраженного токсического эффекта. Вместе с тем избыток O_3 в воздухе опасен. Озон вызывает образование органических

радикалов, которые являются инициаторами в ряде реакций с белками и липидами. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе составляет $0,16 \text{ мг/м}^3$.

В медицинской практике применение **серы** основано на ее способности при взаимодействии с органическими веществами организма образовывать сульфиды и пентатионовую кислоту, от которых зависят кератолитические (растворяющие, от греч. *kéras* — рог и *lytikós* — растворяющий) противомикробные и противопаразитарные эффекты. Сера входит в состав мази Вилькинсона и других препаратов, применяемых для лечения чесотки. Очищенную и осажденную серу употребляют в мазях и присыпках для лечения некоторых кожных заболеваний (себореи, псориаза и др.); в порошке — при глистных инвазиях (энтеробиозе); в растворах — для пиротерапии при лечении прогрессирующего паралича и др.

В виде органических и неорганических соединений сера постоянно присутствует во всех живых организмах и является важным биогенным элементом. Ее среднее содержание в расчете на сухое вещество составляет в морских растениях около 1,2%, в морских животных — 0,5–2, наземных — 0,5%. Биологическая роль серы определяется тем, что она входит в состав широко распространенных в живой природе соединений: аминокислот (метионин, цистеин) и, следовательно, белков и пептидов; коферментов (кофермент А, липоевая кислота), витаминов (биотин, тиамин) и др. Сульфгидрильные группы ($-\text{SH}$) остатков цистеина играют важную роль в структуре и каталитической активности многих ферментов. Образую дисульфидные связи ($-\text{S}-\text{S}-$) внутри отдельных полипептидных цепей и между ними, эти группы участвуют в поддержании пространственной структуры молекул белков. У животных сера обнаружена также в виде органических сульфатов и сульфокислот — хондроитинсерной кислоты (в хрящах и костях), таурохолиевой кислоты (в желчи), гепарина, таурина. В некоторых железосодержащих белках (например, ферродоксинах) сера обнаружена в форме кислотолabile сульфида. Сера способна к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях.

Неорганические соединения серы в организмах высших животных обнаружены в небольших количествах, главным образом в виде сульфатов (в крови, моче), а также роданидов (в слюне, желудочном соке, молоке, моче). Морские

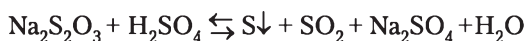
организмы богаче неорганическими соединениями серы, чем пресноводные и наземные. Для растений и многих микроорганизмов сульфат-ион (SO_4^{2-}) наряду с фосфатом и нитратом служит важнейшим источником минерального питания. Перед включением в органические соединения сера претерпевает изменения в валентности и превращается в органическую форму в своем наименее окисленном состоянии. Таким образом, сера широко участвует в окислительно-восстановительных реакциях в клетках. В клетках сульфаты, взаимодействуя с аденозинтрифосфатом (АТФ), превращаются в активную форму — аденилилсульфат. Катализирующий эту реакцию фермент — сульфурилаза (АТФ: сульфат — аденилилтрансфераза) широко распространен в природе. В такой активированной форме сульфонильная группа подвергается дальнейшим превращениям — переносится на другой акцептор или восстанавливается.

Животные усваивают серу в составе органических соединений. Автотрофные организмы получают всю серу, содержащуюся в клетках, из неорганических соединений, главным образом в виде сульфатов. Способностью к автотрофному усвоению серы обладают высшие растения, многие водоросли, грибы и бактерии. Из культуры бактерий был выделен специальный белок, осуществляющий перенос сульфата через клеточную мембрану из среды в клетку. Большую роль в круговороте серы в природе играют микроорганизмы — десульфуризирующие бактерии и серобактерии. Многие разрабатываемые месторождения серы биогенного происхождения. Сера входит в состав антибиотиков (пенициллины, цефалоспорины); ее соединения используются в качестве радиозащитных средств, средств защиты растений.

Агрессивными в смысле физиологического воздействия являются сероводород и оксиды серы(IV) и (VI). Сероводород содержит серные минеральные источники. Токсичность H_2S проявляется в блокировании переноса электронов на O_2 . Атмосферная влага может быть насыщена SO_2 и H_2SO_4 при наличии дефектов в улавливании этих веществ в заводских условиях, что приводит к кислотным дождям и гибели растительности и жителей микромира, имевшего контакт с такой водой (при $\text{pH} \approx 5,5$).

Тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в отдаленные времена использовали как средство борьбы с тяжелейшими заболеваниями (чумой, холерой), поскольку в кислой среде

желудка человека и животных из него выделяется сера в атомарном виде:



В практике ветеринарии до сих пор используется эта реакция для лечения чумы собак и кошек. Выпадающая сера очищает желудок и кишечник от инфекции и позволяет развивать и усиливать собственные защитные силы организма. Сульфат магния является легким слабительным средством.

Все соединения **селена** ядовиты. Если предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе рабочих помещений 2 мг/м^3 , то у большинства его соединений — $0,2 \text{ мг/м}^3$ в пересчете на селен. И в то же время в тканях большинства живых существ есть селен — от $0,01$ до 1 мг/кг .

Избыток селена в почве — причина известного заболевания скота, так называемого алколоиза. У домашних животных, пораженных этим заболеванием, начинает выпадать шерсть, деформируются, принимая уродливые формы, рога и копыта. Однако еще в 1967 г. было доказано, что одно из соединений селена — селенит натрия Na_2SeO_3 может быть очень полезным в ветеринарии и животноводстве. Микродозы этой соли избавляли цыплят от эксудативного диатеза. В опытах с крысами, которым давали специальный корм, что со временем должно было привести к развитию у них некроза печени, эта соль оказалась надежнейшим профилактическим средством.

Недостаток селена в организме вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. Одну из самых важных ролей селена в живом организме установил не биолог и не химик, а физик. В 1952 г. Г. Б. Абдуллаев заметил, что спектральные чувствительности человеческого глаза и элементарного селена, применяемого в фотоэлементах, практически совпадают, что позволило предположить, что селен и в живом организме занимается преобразованием световой энергии в электрическую, а точнее — в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. Это — начало нашего зрительного восприятия окружающего. Позже медики обнаружили селен в сетчатке. У человека его оказалось немного — около 7 мкг , зато у орла — в 100 с лишним раз больше — 780 мкг . Позже в опытах с живыми кроликами была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах.

Установлены также влияние селена на многие ферментативные реакции и защитные свойства некоторых соединений этого элемента при лучевом поражении. Потребность человека и животных в селене не велика — 50—100 мкг на 1 кг рациона.

Большие дозы селена вредны. В больших дозах он замедляет окислительно-восстановительные реакции в организме, нарушает синтез незаменимой аминокислоты метионина, недостаток которой приводит к тяжелым функциональным расстройствам. Таким образом, биологическая роль селена оказалась намного значительнее, чем считали прежде, но она неодноплановая.

Теллур постоянно присутствует в тканях растений и животных. В растениях, произрастающих на почвах, богатых теллуром, его концентрация достигает $2 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}\%$, в наземных животных — около $2 \cdot 10^{-6}\%$. У человека суточное поступление теллура с продуктами питания и водой составляет около 0,6 мг. Он выводится из организма главным образом с мочой (свыше 80%), а также с калом. Умеренно токсичен для растений и высокотоксичен для млекопитающих (вызывает задержку роста, потерю шерсти, параличи и т.д.).

Профессиональные отравления теллуром возможны при его выплавке и других производственных операциях. Симптомами являются озноб, головная боль, слабость, частый пульс, отсутствие аппетита, металлический вкус во рту, чесночный запах выдыхаемого воздуха, тошнота, темная окраска языка, раздражение дыхательных путей, потливость, выпадение волос. ПДК теллура в воздухе колеблется для различных соединений в пределах 0,007—0,01 мг/м³, в воде — 0,001—0,01 мг/л.

Полоний-210 радиоактивен и высокотоксичен. Имеет период полураспада 138 дней и 9 ч. Его удельная активность (166 ТБк/г) настолько велика, что, хотя он излучает только альфа-частицы, брать его руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и возможно всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы. Он опасен и на расстоянии, превышающем длину пробега α -частиц, так как его соединения самонагреваются и переходят в аэрозольное состояние. ПДК в водоемах и в воздухе рабочих помещений $11,1 \cdot 10^{-3}$ Бк/л и $7,41 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³. Поэтому работают с полонием-210 лишь в герметичных боксах.

Точных сведений о радиационном воздействии полония на человека не существует — такие наблюдения не проводились (проводились исследования фармакокинетики и фармакодинамики влияния малых доз полония на организм человека, а также наблюдения нескольких известных случаев острого или хронического отравления полонием). По оценке специалистов, опубликованной в научном журнале *J. of Radiological Protection* и основанной на математической модели радиационного отравления, разработанной на основе данных по опытам над животными, летальная доза полония-210 для взрослого человека — в пределах от 0,1–0,3 ГБк (0,6–2 мкг), при попадании нуклида в организм через легкие и до 1–3 ГБк (6–18 мкг) при попадании в организм через пищеварительный тракт.

Более долгоживущие полоний-208 ($T_{1/2} = 2,898$ года) и полоний-209 ($T_{1/2} = 103$ года) обладают несколько меньшей радиотоксичностью на единицу веса, что обратно пропорционально периоду полураспада. Сведений о радиотоксичности других короткоживущих изотопов полония мало. В организме человека полоний ведет себя подобно своим химическим гомологам, селену и теллуру, концентрируется в печени, почках, селезенке и костном мозге. Период полувыведения из организма — от 30 до 50 дней, выделяется в основном через почки. Есть сообщения об успешном использовании 2,3-димеркаптопропанола для выведения полония из организма крыс — 90% животных, которым внутривенно вводилась смертельная доза полония-210 (9 нг/кг веса), выжили, тогда как в контрольной группе все крысы погибли в течение полутора месяцев.

Глава 27

ГРУППА 17

Состав группы 17 Периодической системы элементов:
фтор ${}_9\text{F}$, хлор ${}_{17}\text{Cl}$, бром ${}_{35}\text{Br}$, йод ${}_{53}\text{I}$ и астат ${}_{85}\text{At}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

Фтор, хлор, бром, йод и астат – типичные неметаллы и солеобразователи, что и определило их название – **галогены** (греч. *hals* (*halos*) – соль, *γενναο* – рождаю). Все элементы группы являются *p*-элементами. Их молекулы двухатомны (нулевая степень окисления). Валентные электроны содержатся на подуровнях *ns*- и *np*-. *ns*-Подуровень завершен (*ns*²-), а для полного заполнения *p*-подуровня требуется только один электрон. На наружных электронных оболочках атомов группы 17 семь электронов *ns*²*np*⁵. Валентным электронам атомов предшествует дублет *s*²-электронов у гелия и предыдущие и последующие за ними *ns*²*np*⁶ октеты других инертных газов.

Фтор был открыт в 1886 г. выдающимся французским химиком А. Муассаном в виде газа бледно-желтого цвета при электролизе безводного фтороводорода HF, содержащего примесь кислого дифторида калия KHF₂. Так как F₂ и HF разрушали любую аппаратуру, то опыт выполнялся в платиновом электролизере с электродами из платиново-иридиевого сплава. Позже был использован медный электролизер, в котором медь «закрыта» от фтора прочной пленкой из фторида меди. Электролиз до сих пор остается единственным способом получения фтора. Материал современных электролизеров – медь, сталь, графит.

Название «**фтор**» (от греч. *phthoros* – разрушение, гибель), предложенное А. Ампером в 1810 г., употребляется в русском и некоторых других языках. Во многих странах приняты названия, производные от латинского *fluor* (от *fluere* – течь), по свойству соединения фтора – флюо-

рита (CaF_2) понижать температуру плавления руды и увеличивать текучесть расплава.

Хлор был открыт в 1774 г. шведским химиком К. В. Шееле, который смешал пиролюзит MnO_2 с концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой:



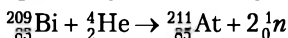
Полученный газообразный хлор имел бледно-зеленый цвет. В то время не знали состава HCl . Считалось, что в состав любой кислоты должен был входить кислород. К. В. Шееле полагал, что получил оксид и назвал его оксидом мурия от латинского названия хлороводородной (соляной) кислоты *acedum muriaticum*. 15 ноября 1810 г. Г. Дэви доложил на заседании Королевского общества, что это элемент и простое вещество. Он же предложил название (от греч. *chlōros*, что означает бледно-зеленый).

Открытию **брома** предшествовало его получение одновременно тремя исследователями. Студент Гейдельбергского университета Лёвиг в 1824 г. набрал солей у минеральных источников, крепкий раствор этих солей обработал хлором, открытым незадолго до этого, и получил красную бурый раствор. Французский аптекарь А. Ж. Балар сделал аналогичный опыт с упаренным раствором морской воды и золой морских водорослей, выделив тяжелую красную бурую жидкость. Выделенное вещество он назвал муридом (от лат. *murid* — рассол), предполагая, что это новый элемент, который нельзя было разложить, о чем сообщил в Парижскую академию наук. После проверки элементу было дано название *bromos* (греч., зловоние). Великий немецкий химик Ю. Либих, основавший первый практикум по химии для студентов в середине XIX в., также получил красную бурую жидкость, но полагал, что это соединение хлора с йодом. После сообщения А. Ж. Балара во Французской академии справедливее сказать, что не А. Ж. Балар открыл бром, а бром открыл А. Ж. Балара.

Так же случайно был открыт **йод**. Для получения поташа K_2CO_3 во Франции собирали, сушили и сжигали морские водоросли с последующей его экстракцией из полученной золы горячей водой. Промышляли этим аптекари. Когда селитровар из Дижона Б. Куртуа в 1811 г. занимался получением K_2CO_3 , кот опрокинул на водоросли бутыль с крепким раствором H_2SO_4 ; выделился фиолетовый пар. Пораженный Куртуа написал об этом в Париж химикам Клэману

и Дезорну. Они доказали, что это — новый элемент. Г. Дэви и Ж. Л. Гей-Люссак назвали его *йодом* (от греч. *iōdēs* — подобный фиалке, фиолетовый).

Астат (от греч. *astatos* — неустойчивый) был предсказан (как *эка-йод*) еще Д. И. Менделеевым. В 1931 г. Ф. Аллисон с сотрудниками (Алабамский политехнический институт США) сообщили об открытии этого элемента в природе и предложили назвать его *алабамий* (Ab) в честь своего штата. Однако результат их открытия не подтвердился, хотя само название для 85-го элемента фигурировало в учебниках и справочниках по химии до 1947 г. Впервые астат был получен искусственно в 1940 г. физиками из США Д. Корсоном, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (Калифорнийский университет в Беркли). Для синтеза радионуклида ^{211}At они облучали радионуклид висмута α -частицами:



Период полураспада полученного ими радионуклида оказался всего 7,2 ч. Новый синтетический элемент получил название астат лишь после Второй мировой войны в 1947 г. Но еще в 1943 г. было доказано, что изотопы астаата образуются во всех трех рядах радиоактивного распада. Следовательно, астат есть в природе. В русской терминологии элемент сначала назывался «астатин».

Ввиду сильной радиоактивности химия соединений астаата изучена недостаточно.

Электронная конфигурация и некоторые физико-химические характеристики атомов галогенов приведены в табл. 27.1.

Таблица 27.1

Некоторые наиболее важные физико-химические характеристики элементов группы 17

Элемент	${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$	${}^{85}\text{At}$
Электронная конфигурация	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Радиусы атомов и ионов, нм					
Э^0	0,071	0,099	0,1114	0,133	0,145
Э^-	0,133	0,187	0,196	0,220	—
Э^{5+}	—	0,012	0,031	0,044	—
Э^{7+}	0,22	0,027	0,039	0,053	0,062

Окончание табл. 27.1

Элемент	${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$	${}^{85}\text{At}$
Потенциалы ионизации, эВ					
I_1	17,46	13,01	11,82	10,3	9,22
I_2	34,71	23,85	21,47	19,11	20,11
I_3	62,3	39,67	35,6	31,4	—
I_4	87,3	53,5	47,77	41,7	—
I_5	114,8	68,0	60,07	52,1	—
I_6	156,5	96,5	87,2	76,8	—
I_7	184,2	113,8	103,5	90,2	—
Электроотрицательность по Полингу	4,1	2,83	2,84	2,21	1,9
Температура плавления, °С	–219,6	–101	–7,2	113,6	244 (расчет)
Температура кипения, °С	–188,7	–34	59,5	185,2	309 (расчет)
Сродство к электрону, кДж/моль					
Ξ_2	297	232	250	240	—
Ξ^0	327,9	348,7	324,5	295	270
Степень окисления*	–1; 0	–1; 0; +1; +3; (+4); +5; (+6); +7	–1; 0; +1; +3; (+4); +5; +7	–1; 0; +1; +3; +5; +7	–1; 0; +1; +3; +5; +7

* В скобках приведены нестабильные степени окисления.

По сравнению с атомами других галогенов у атомов фтора электроны $2s^2 2p^5$ слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно к меньшему радиусу атомов, большим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. Как следует из табл. 27.1, при переходе от фтора к йоду размер атомов и возможные координационные числа увеличиваются, а энергии ионизации и электроотрицательность (ЭО) уменьшаются.

Свойства фтора, как и других элементов второго периода (Li — F), отличаются от свойств более тяжелых элементов соответствующих групп. Например, сродство к электрону у фтора меньше, чем у хлора. Это связано с высокой элек-

тронной плотностью и сильным межэлектронным отталкиванием. При переходе от хлора к йоду сродство к электрону уменьшается из-за увеличения радиуса атома галогена, что определяет и устойчивость их молекул. К особенностям фтора относится также высокая электроотрицательность, приводящая к тому, что для фтора из всех возможных степеней окисления $-1, 0, +1, +3, +5, +7$ характерны только две первых, а именно -1 и 0 . Галогены проявляют положительные степени окисления в соединениях с более электроотрицательными элементами, например в межгалогенных соединениях со фтором (ClF_7 , IF_7) и кислородом. Соединения, в которых атом галогена выступал бы как одновалентный катион Hal^+ , неизвестны, поскольку энергетические затраты на ионизацию (см. табл. 27.1) не компенсируются энергией кристаллической решетки и сольватации. Однако для йода, брома и хлора известны гидроксиды и комплексные соединения, в которых атом галогена находится в положительной степени окисления $+1, +3$ и даже $+5, +7$.

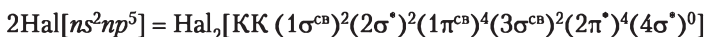
Астат по своим свойствам напоминает йод. Так, идентифицированы соединения HAt , CH_3At , BiAt , $\text{Ba}(\text{AtO}_3)_2$. Однако соединения с высшей степенью окисления At(VII) не получены.

В парообразном, жидком и твердом состояниях галогены построены из двухатомных молекул Hal_2 . Температуры плавления и кипения (см. табл. 27.1) монотонно увеличиваются от фтора к йоду. Этот факт связан с ростом размеров молекул и усилением межмолекулярного взаимодействия (вандерваальсовых сил). При образовании двухатомных молекул выделяется довольно значительная энергия. Энергия образования связи $\text{F} - \text{F}$ заметно меньше, чем $\text{Cl} - \text{Cl}$ и $\text{Br} - \text{Br}$, и лишь ненамного больше, чем $\text{I} - \text{I}$. Это обусловлено малым размером атома фтора и сильным отталкиванием четырех электронов на разрыхляющих орбиталях. Ковалентная σ -связь (дублет) осуществляется за счет одной σ -связывающей МО орбитали, например у фтора $3\sigma^{\text{cb}}$, а остальным МО «противостоят» электронные разрыхляющие орбитали:

$$2\text{F}^\circ = 2[1s^2 2s^2 2p^5] = \text{F}_2[\text{KK}(1\sigma^{\text{cb}})^2(2\sigma^*)^2(3\sigma^{\text{cb}})^2(1\pi^{\text{cb}})^4(2\pi^*)^4]$$

При переходе к молекулам хлора, брома и йода уменьшается разница между энергиями ns - и np -орбиталей, поэтому в образовании $3\sigma^{\text{cb}}$ МО участвуют не только np -орбитали, как у фтора, но и ns -орбитали, а потому энергия $3\sigma^{\text{cb}}$ МО оказывается выше энергии $1\pi^{\text{cb}}$ -орбитали. Поэтому электронная

конфигурация атомов остальных галогенов, где $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, отличается от фтора и записывается в общем виде:



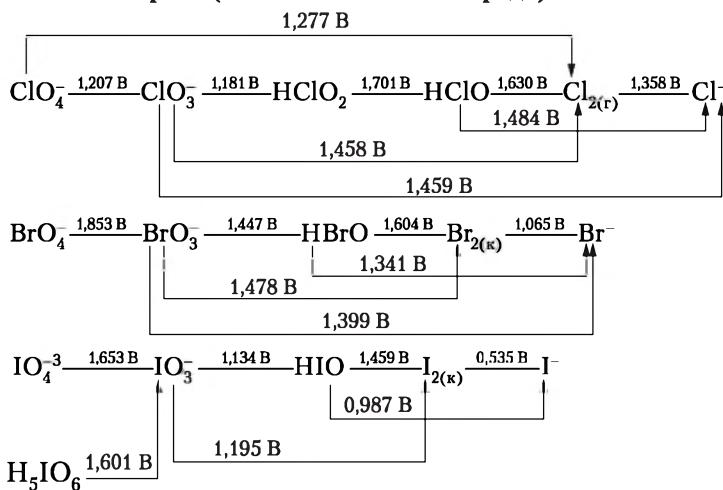
Так как молекулы галогенов не содержат неспаренных электронов, они диамагнитны. В твердом состоянии галогены имеют молекулярную кристаллическую структуру. С ослаблением внутримолекулярных связей увеличивается прочность межмолекулярных связей, что проявляется в повышении $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ от $-7,2$ и $59,5^\circ\text{C}$ у хлора до 244 и 309°C у астата соответственно. Молекулярная структура галогенов возникает из-за наличия всего одного неспаренного электрона на внешнем подуровне, способного образовывать с другим атомом одну ковалентную σ -связь. В определенных условиях, например, при нагревании или облучении светом ($h\nu$) возможна диссоциация молекул $\text{Hal}_2 \leftrightarrow 2\text{Hal}$. С ростом температуры степень диссоциации α возрастает вплоть до 100% при 2000°C .

Кратность связи в молекулах галогенов равна единице. Их химические свойства связаны с особенностями разрыва этой связи. Она может разорваться *гомо-* или *гетеролитически*. В первом случае электронная плотность распределяется поровну между частицами так, что образуются два атома с неспаренными электронами. Во втором случае электронная плотность смещается к одному из атомов так, что образуются положительная и отрицательная частицы. Энергия гомолитического распада или энергия связи $\text{Hal} - \text{Hal}$ изменяется немонотонно: увеличивается от фтора к хлору, а от хлора к йоду уменьшается. Величина энергии гетеролитического распада монотонно уменьшается в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$. Это объясняется тем, что наибольший вклад в нее вносит энергия ионизации, которая в группе галогенов уменьшается монотонно (см. табл. 27.1). Наиболее вероятен гетеролитический распад для йода, поскольку энергия, затрачиваемая в таком процессе, наименьшая и может быть скомпенсирована энергией кристаллической решетки или энергией сольватации и т.д. При взаимодействии с неметаллами и металлами ковалентная связь в молекулах Hal_2 чаще всего разрывается по *гомолитическому механизму*. Этому способствуют нагревание, освещение или облучение и катализаторы.

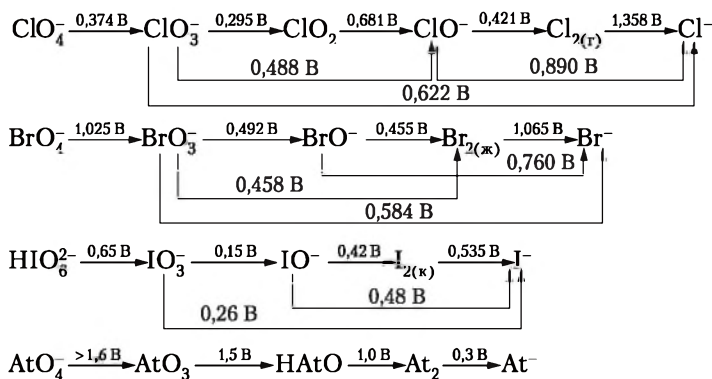
Из *диаграмм Латимера* следует, что все простые галогены и их соединения, в которых галогены находятся в положительных степенях окисления, проявляют свойства окислителей, что особенно отчетливо выражено в кислой среде.

Диаграммы Латимера

pH 0 (максимально кислая среда)



pH 14 (максимально щелочная среда)



Этот же вывод следует из сопоставления значений стандартных электродных потенциалов по полуреакциям восстановления.

Нахождение в природе

На земной поверхности **фтор** встречается исключительно в составе солей. Общее его содержание в земной коре равняется 0,02%, т.е. почти такое же, как азота, хрома и серы. Среднее содержание фтора в почвах составляет 0,02%, в водах

рек — $2 \cdot 10^{-5}\%$ и в океане — $1 \cdot 10^{-4}\%$. Из-за высокой химической активности фтор в свободном виде не встречается. Важнейшие минералы фтора — это *флюорит* CaF_2 (плавиковый шпат), а также *фторапатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и *криолит* $\text{Na}_2[\text{NaAlF}_6]$. Промышленное значение имеют только два минерала, содержащие фтор, — плавиковый шпат и криолит. Криолит (от греч. *kryos* — холод и *lithos* — камень, т.е. «холодный или ледяной камень») — минерал, который встречается в земной коре очень редко. Главное месторождение криолита находится в Гренландии. В этом минерале содержание фтора достигает 54,4%. Он распространен в природе в виде отдельных зерен и кристаллов. Имеет высокотемпературную модификацию, названную β -криолит (при температуре выше 550°C). В промышленном масштабе криолит как сырье получают взаимодействием сульфата алюминия и фторида натрия, нейтрализацией кислых фтористых газов (H_2SiF_6) гидроксидами алюминия и натрия.

Минерал флюорит CaF_2 (плавиковый шпат) является сырьевым ресурсом получения фтора. Флюорит (от лат. *fluorum* — фтор) — минерал класса фторидов, имеющий химический состав: Ca — 51,33%; F — 48,67%. Окраска флюорита может быть голубой, зеленой, желтой различных оттенков. Флюорит считают полудрагоценным камнем и его используют ювелиры. Различные кристаллы флюорита образуются в месторождениях гидротермального и перматитового происхождения, он встречается в осадочных породах. Монокристаллы флюорита выращивают из расплава в вакууме.

В списке самых распространенных элементов **хлор** находится в конце второго десятка. Хлора в природе меньше, чем даже ванадия и циркония (но больше, чем хрома, никеля, цинка, меди и азота). Среднее содержание хлора в земной коре (кларк) составляет $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в кислых изверженных породах — гранитах и других $2,4 \cdot 10^{-2}\%$; в основных и ультраосновных породах — $5 \cdot 10^{-3}\%$. В свободном состоянии хлор встречается лишь в небольших количествах в вулканических газах. При этом хлор очень сильно распылен: небольшие количества этого элемента входят в состав множества различных минералов и горных пород. Очень высокая химическая активность хлора приводит к тому, что в природе он встречается, как правило, в виде соединений, в сочетании с натрием, калием, магнием, кальцием.

Основную роль в нахождении хлора в земной коре играет водная миграция. В виде иона Cl^- хлор содержится в Миро-

вом океане (1,93%), в подземных рассолах и соляных озерах. Число собственных минералов (преимущественно природных хлоридов) — 97, главный из них *галит* NaCl (каменная соль). Известны крупные месторождения хлоридов калия и магния и смешанных хлоридов: *сильвин* KCl , *сильвинит* $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$, *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* $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *тахигидрит* $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В виде таких соединений хлор содержится в соляных пластах, образовавшихся при высыхании древних морей. Особенно мощные залежи образуют галит и калийные соли. Их запасы, по оценкам, составляют более 10 трлн т.

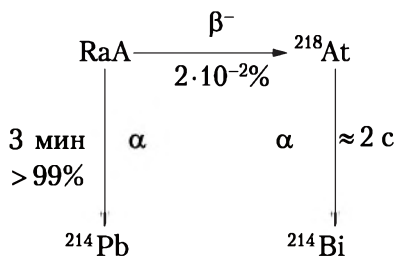
Бром — довольно редкий в земной коре элемент. Его содержание в ней оценивается в $0,37 \cdot 10^{-4}\%$ (примерно 50-е место) или в $10^{15} - 10^{16}$ т. Химически бром высоко активен и поэтому в свободном виде в природе не встречается. Он входит в состав большого числа различных соединений (бромиды натрия, калия, магния и др.), сопутствующих хлоридам натрия, калия и магния (в поваренной соли до 0,03% Br, в калийных солях — сильвине и карналлите — до 0,3% Br). Собственные минералы брома — *бромаргирит* (бромид серебра AgBr) и *эмболит* (смешанный хлорид и бромид серебра) — чрезвычайно редки.

Среднее содержание **йода** в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Его меньше, чем самых труднодоступных элементов подгруппы лантанидов — тулия и лютеция. В мантии, магмах и в образовавшихся из них породах (гранитах, базальтах) соединения йода рассеяны; глубинные минералы йода неизвестны. История нахождения йода в земной коре тесно связана с живым веществом и биогенной миграцией. В биосфере наблюдаются процессы его концентрации, особенно морскими организмами (водорослями, губками). Известны восемь гипергенных минералов йода, образующихся в биосфере, однако они очень редки. Наиболее известный из них — *лаутарит* $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$. Но промышленных месторождений лаутарита на Земле нет. Основным резервуаром йода для биосферы служит Мировой океан (в 1 л морской воды в среднем содержится $5 \cdot 10^{-5}$ г йода). Из океана соединения йода, растворенные в каплях морской воды, попадают в атмосферу и переносятся ветрами на континенты. Местности, удаленные от океана или отгороженные от морских ветров горами, обеднены йодом. Йод легко адсорбируется органическими веществами почв и морских илов. При уплотнении илов и образовании осадочных горных пород происходит десорбция, часть соединений йода

переходит в подземные воды. Так образуются используемые для добычи йода йодо-бромные воды, особенно характерные для районов нефтяных месторождений (местами 1 л этих вод содержит свыше 100 мг йода).

Астат — наиболее редкий элемент среди всех, обнаруженных в природе. В поверхностном слое земной коры толщиной 1,6 км содержится всего 70 мг астата. Постоянное присутствие астата в природе связано с тем, что его короткоживущие изотопы (^{215}At , ^{218}At и ^{219}At) входят в состав радиоактивных рядов урана-235 и урана-238. Скорость их образования постоянна и равна скорости их радиоактивного распада, поэтому в земной коре содержатся неизменные равновесные количества этих атомов.

Астат в природе первыми нашли австрийские химики Б. Карлик и Т. Бернерт. Изучая радиоактивность дочерних продуктов радона, они обнаружили, что незначительная часть радия-А (так называли тогда радионуклид ^{218}Po) распадается двойко (так называемая радиоактивная вилка):



В свежевыделенном образце из Ra-A наряду с α -частицами, порождаемыми полонием-218, были зарегистрированы и α -частицы с иными характеристиками. Как раз такие частицы могли, по теоретическим оценкам, испускать ядра радионуклида ^{218}At .

Позже в других опытах были обнаружены короткоживущие изотопы ^{215}At , ^{216}At и ^{217}At . А в 1953 г. американские радиохимики Э. Хайд и А. Гиорсо химическим путем выделили радионуклид ^{219}At из франция-223. Это единственный случай химической идентификации радионуклида астата из имеющихся в природе изотопов. Намного проще и удобней получать астат искусственным путем.

Простые вещества. Получение

Фтор (элемент Z 9, F) — газ бледно-желтого цвета с резким запахом, напоминающим озон или хлор. В при-

роде содержится только один нуклид фтора ^{19}F . Известны 17 радиоактивных изотопов фтора с массовыми числами от 14 до 31 а.е.м. Самым долгоживущим из них является радионуклид ^{18}F с периодом полураспада 109,8 мин, являющийся важным источником позитронов и использующийся в позитрон-эмиссионной томографии.

Общая схема производства свободного фтора включает добычу и обогащение флюоритовых руд, сернокислотное разложение флюоритовых концентратов, выделение и очистку безводного HF с последующим электролитическим разложением. Ведущие производители флюоритовых концентратов — Мексика (20–25% мирового производства), ЮАР, Монголия, КНР, Таиланд, Франция, Испания. Общий мировой объем их производства — 4–5 млн т в год.

Электролитическое разложение HF может быть осуществлено тремя способами: низкотемпературным (15–50°C, в смеси HF с KF), среднетемпературным (70–120°C, расплав KN_2F_3 или $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$) и высокотемпературным (245–310°C, расплав KHF_2 или $\text{KF} \cdot \text{HF}$). В промышленности в основном используют среднетемпературный способ. Стандартный потенциал разложения HF в расплаве KN_2F_3 равен 2,9 В. Промышленные электролизеры работают обычно при 80–105°C, при напряжении 8,5–12,0 В и анодной плотности тока 70–180 мА/см². Их мощность по току достигает 11 кА, опытных образцов — 15 кА, что соответствует производительности 7–10 кг F_2 /ч.

Электролизеры представляют собой стальные или монелевые ванны с размещенными на крышке угольными анодами и расположенными между анодами стальными катодами. В некоторых конструкциях между катодами и анодами имеются перфорированные диафрагмы, предотвращающие смешивание и взаимодействие выделяющихся газообразных F_2 и H_2 . Современные электролизеры снабжены системами непрерывной подачи в них HF , поддержания постоянной температуры, отвода H_2 и F_2 . Отбор F_2 проводят с помощью специальных коробчатых сборников, «колоколов», расположенных на крышке и погруженных в расплав так, что они окружают верхнюю часть анодов. При электролизе на поверхности угольных анодов образуется пассивирующий слой фторидов графита CF_x , что вызывает «анодный эффект» — резкое повышение напряжения и его скачки. Этот эффект подавляют введением в электролит добавок, использованием анодов особой кон-

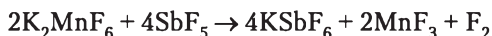
струкции и пульсирующего тока. Свежезагружаемый электродлит предварительно тщательно обезвоживают, проводя электролиз примеси влаги при низком напряжении.

Очищают фтор методами селективной сорбции примесей (на гранулированном пористом NaF), вымораживания примесей, сжижения фтора, химического и фотохимического связывания примесей. Глубокую очистку фтора проводят с помощью низкотемпературной ректификации или его обратимой хемосорбцией (например, путем образования и термического разложения K_2NiF_4).

Для получения свободного фтора в лабораториях или в портативных установках могут использоваться его твердые источники. Например, MnF_4 при нагревании до 200°C выделяет около 15% F_2 от своей начальной массы:



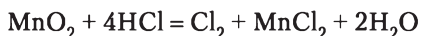
В 1986 г. во время подготовки к конференции по поводу празднования 100-летия открытия фтора К. Кристе открыл способ чисто химического получения фтора с использованием реакции во фтороводородном растворе K_2MnF_6 и SbF_5 при 150°C :



Хотя этот метод не имел практического применения, он демонстрирует, что электролиз необязателен. Разработаны также пиротехнические источники получения F_2 , содержащие в качестве сырья соли тетрафтораммония.

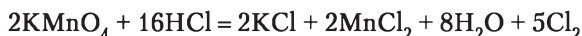
Хлор (элемент Z 17, Cl) — при нормальных условиях желто-зеленый газ с резким раздражающим запахом. Природный хлор состоит из двух стабильных изотопов: ^{35}Cl (75,77%) и ^{37}Cl (24,23%). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 32—34, 36, 38—40 а.е.м. и с периодами полураспада соответственно 0,31 с; 2,5 с; 1,56 с; $3,1 \cdot 10^5$ лет; 37,3 мин; 55,5 мин и 1,4 мин. Изотопы ^{36}Cl и ^{38}Cl используются как изотопные индикаторы.

Хлор начали производить в промышленности в 1785 г. взаимодействием хлороводородной (соляной) кислоты с оксидом марганца(IV) или пиролюзитом MnO_2 по методу, разработанному шведским химиком К. В. Шееле:

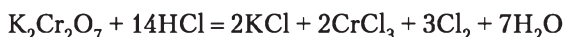


Метод К. В. Шееле в настоящее время используют редко — только во время лекционных демонстраций. В лабораториях для получения хлора применяют более сильный окисли-

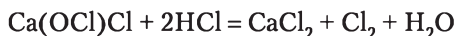
тель — перманганат калия, который окисляет хлороводородную (соляную) кислоту уже при комнатной температуре:



Этот способ был предложен немецким химиком К. Гребе. Аналогично осуществляется реакция с дихроматом калия:

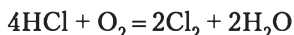


Хлор выделяется также при действии хлороводородной (соляной) кислоты на хлорную известь:



Можно окислить хлороводородную (соляную) кислоту до свободного хлора и концентрированным раствором пероксида водорода — пергидролем (реакция лучше протекает на ярком свете).

В 1867 г. английский технолог Г. Дикон разработал непрерывный способ получения хлора путем каталитического окисления хлороводорода кислородом воздуха над медным катализатором (диконовский процесс):



В настоящее время этот способ имеет лишь историческое значение.

С конца XIX — начала XX в. хлор получают электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов. По этому методу с 70-х гг. XX в. в мире производится 90—95% хлора. Небольшие количества хлора получают попутно при производстве магния, кальция, натрия и лития электролизом расплавленных хлоридов. В 1975 г. мировое производство хлора составляло около 25 млн т. Применяются два основных метода электролиза водных растворов NaCl:

- в электролизерах с твердым катодом и пористой фильтрующей диафрагмой;
- электролизерах со ртутным катодом.

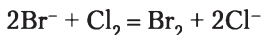
При том и другом методе на графитовом или на оксидном титано-рутениеевом аноде выделяется газообразный хлор. По первому методу на катоде выделяется водород и в околокатодном пространстве образуется раствор NaOH и NaCl, из которого с последующей переработкой выделяют товарную каустическую соду. По второму методу на катоде образуется амальгама натрия. При ее разложении чистой водой в отдельном аппарате получают раствор NaOH, водо-

род и чистую ртуть, которая вновь идет в производство. Оба метода дают в расчете на 1 т хлора 1,125 т NaOH.

Электролиз с диафрагмой требует меньших капиталовложений для организации производства хлора и позволяет получать более дешевый NaOH. Метод со ртутным катодом позволяет производить очень чистый NaOH, но потери ртути в процессе загрязняют окружающую среду. В 1970 г. по методу со ртутным катодом производилось 62,2% мировой выработки хлора, с твердым катодом 33,6% и прочими способами 4,2%. После 1970 г. начали применять электролиз с твердым катодом и ионообменной мембраной, позволяющий выделять чистый NaOH без использования ртути. Мембраны, непроницаемые для жидкости и газа, пропускающие лишь ионы Na^+ и K^+ , имеют толщину 0,1–0,25 мм и размеры 2×2 м, материал мембран — сополимеры тетрафторэтилена с сульфонилированными или карбоксилированными перфторвиниловыми эфирами. Срок службы мембран — около 2 лет.

Бром (элемент Z 35, Br) — красно-бурая жидкость с сильным неприятным запахом. Природный бром представляет смесь двух изотопов с массовыми числами 79 а.е.м. (в смеси 50,56% по массе) и 81 а.е.м. (49,46% по массе). Из искусственно полученных радиоактивных изотопов брома с массовыми числами 67–97 а.е.м. и периодами полураспада от 24 нс до 57 ч наиболее интересен радионуклид ^{80}Br , на примере которого И. В. Курчатовым было открыто явление изомерии атомных ядер.

Исходным сырьем для получения брома служат морская вода, озерные и подземные рассолы и щелока калийного производства, содержащие бром в виде бромид-иона Br^- (от 65 г/м³ в морской воде до 3–4 кг/м³ и выше в щелоках калийного производства). Бром выделяют при помощи хлора:



и отгоняют из раствора с водяным паром или воздухом. Отгонку паром ведут в колоннах, изготовленных из гранита, керамики или иного стойкого к бром у материала. Сверху в колонну подают подогретый рассол, а снизу — хлор и водяной пар. Пары брома, выходящие из колонны, конденсируют в керамиковых холодильниках. Далее бром отделяют от воды и очищают от примеси хлора дистилляцией.

Отгонка воздухом позволяет использовать для получения брома рассолы с его низким содержанием, выделять бром из которых паровым способом в результате большого рас-

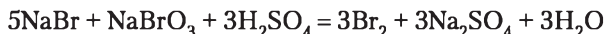
хода пара экономически не выгодно. Из получаемой бромовоздушной смеси бром улавливают химическими поглотителями. Для этого применяют растворы бромида железа(II):



которые, в свою очередь, получают восстановлением FeBr_3 железными стружками, а также растворы гидроксидов или карбонатов натрия, либо газообразный сернистый ангидрид SO_2 , реагирующий с бромом в присутствии паров воды с образованием бромистоводородной и серной кислот:



Из полученных полупродуктов бром выделяют действием хлора или броматом натрия NaBrO_3 с серной кислотой:



Йод (элемент Z 53, I) — единственный из галогенов, находящийся в твердом состоянии при нормальных условиях. Красивые темно-серые кристаллы йода более всего похожи на графит. Отчетливо выраженное кристаллическое строение, способность проводить электрический ток — все эти «металлические» свойства характерны для чистого йода. Но в отличие от графита и большинства металлов йод очень легко переходит в газообразное состояние, образуя резко пахнущий фиолетовый пар. При нагревании йод возгоняется, т.е. переходит в газообразное состояние, минуя жидкое.

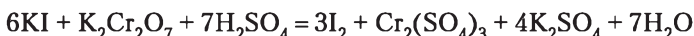
Практически весь природный йод состоит из атомов одного и единственного нуклида с массовым числом 127 а.е.м. Радиоактивный нуклид йод-125 образуется в результате спонтанного деления урана. В настоящее время известны несколько искусственных радиоактивных изотопов йода с массовыми числами 125, 128, 130—133 и 135 а.е.м. Из искусственных изотопов йода важнейшие — йод-131 и йод-133; их используют в медицине.

Сырьем для промышленного получения йода в России служат нефтяные буровые воды; за рубежом — морские водоросли, а также маточные растворы чилийской (натриевой) селитры NaNO_3 , содержащие до 0,4% йода в виде йодата натрия NaIO_3 . Для извлечения йода из нефтяных вод (содержащих обычно 20—40 мг/л йода в виде йодидов) на них сначала действуют хлором или азотистой кислотой. Выделившийся йод либо адсорбируют активным углем, либо выдувают воздухом. На йод, адсорбированный углем, действуют едкой щелочью или сульфитом натрия.

Из продуктов реакции свободный йод выделяют действием хлора или серной кислоты и окислителя, например дихромата калия.

При выдувании воздухом йод поглощают смесью оксида серы(IV) с водяным паром и затем вытесняют йод хлором. Сырой кристаллический йод очищают возгонкой.

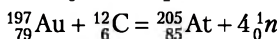
Для получения йода в химических лабораториях используют широко распространенный метод окисления йодида калия дихроматом калия в кислой среде:



Астат (элемент Z 85, At) — твердое вещество красивого сине-черного цвета, внешне похожее на йод. Для астата характерно сочетание свойств неметаллов (галогенов) и металлов (полоний, свинец и др.). У элемента At стабильных изотопов нет. К 2003 г. были известны 33 изотопа астата, а также 23 метастабильных возбужденных состояния его ядер. Все они радиоактивны. Самые устойчивые из них (от ^{207}At до ^{211}At) имеют период полураспада больше часа (наиболее стабилен радионуклид ^{210}At , $T_{1/2} = 8,1$ ч). Однако у трех природных изотопов астата период полураспада не превышает минуты.

Ранее была приведена реакция получения радионуклида астата-211 при облучения висмута α -частицами. Оказывается ее можно использовать для синтеза других изотопов астата. Достаточно повысить энергию бомбардирующих частиц до 30 МэВ, как пойдет реакция с вылетом не двух, а трех нейтронов. Чем выше энергия α -частиц, тем больше образуется вторичных нейтронов и тем меньше, следовательно, массовое число образующегося изотопа. В качестве мишеней для облучения используют металлический висмут или его оксид, которые наплавляют или напыляют на алюминиевую или медную подложку.

Другой метод синтеза астата состоит в облучении ускоренными нуклидами углерода мишени из золота. В этом случае происходит следующая реакция:



Для выделения образующегося астата из висмутовых (золотых) мишеней используют достаточно высокую его летучесть. Дистилляция происходит в токе азота или в вакууме при нагревании мишени до 300–600°C. Астат конденсируется на поверхности стеклянной ловушки, охлаждаемой жидким азотом или «сухим льдом» (–78°C).

Еще один способ получения астата основан на реакциях расщепления ядер урана или тория при облучении их α -частицами или протонами высоких энергий. Например, при облучении 1 г металлического тория протонами с энергией 680 МэВ на синхроциклотроне Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне получается около 20 мкКюри ($3 \cdot 10^{13}$ атомов) астата. Однако в этом случае трудно выделить астат из сложной смеси элементов. Эту проблему решила группа радиохимиков из г. Дубна во главе с В. А. Халкиным.

Простые вещества. Химические свойства

Основные химические свойства галогенов представлены в табл. 27.2.

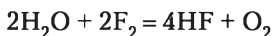
Таблица 27.2

Химические свойства простых веществ группы 17

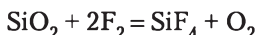
Элемент	${}_9\text{F}$	${}_7\text{Cl}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{53}\text{I}$
He, Ne, Ar	Не взаимодействуют			
Kr, Xe	$\text{ЭF}_n, n = 2, 4, 6$	Не взаимодействуют		
Галогены	HalF (Hal = Cl, Br, I); BrCl , ICl , IBr HalF_3 (Hal = Cl, Br, I); I_2Cl_6 HalF_5 (Hal = Cl, Br, I) HalF_7 (Hal = I)			
O_2	F_2O_2 (в электро- разряде)	Не взаимодействуют		
S	$\text{SF}_6, \text{S}_2\text{F}_{10}$	$\text{S}_2\text{Cl}_2,$ $\text{SCl}_2, \text{SCl}_4$	S_2Br_2	Не реагирует
N_2	Не взаимодействуют			
P	PHal_3 и PHal_5			$\text{PI}_3, \text{P}_2\text{I}_4, \text{PI}_5$
H_2	Со взрывом в темноте	Со взрывом на свету	Реагирует выше 200°C ; Pt — ката- лизатор	Равновесие $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ смещено влево
Металлы	Загораются	Реагируют при нагревании		

По химическим свойствам галогены — самые активные неметаллы. Из-за низкой энергии диссоциации и высокой энергии гидратации иона F^- наиболее реакционноспособ-

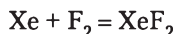
ным из галогенов оказывается фтор. Он взаимодействует непосредственно со всеми элементами Периодической системы элементов, кроме He, Ne и Ar. В атмосфере фтора «сгорают» вода:



и стеклянная вата:

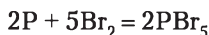
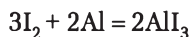
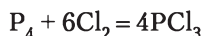
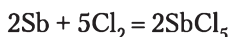
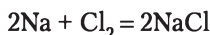
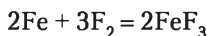
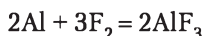


При облучении фтор способен реагировать даже с благородными газами:



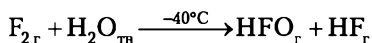
Если же элемент может проявлять несколько степеней окисления, то, как правило, предпочтительно образуются высшие возможные фториды (SF_6 , VF_5 , XeF_6 и т.д.).

Металлы и неметаллы при 20°C «сгорают» в атмосфере галогенов, причем с I_2 начало реакции замедлено:



Взаимодействие фтора с некоторыми переходными металлами, например с никелем, протекает крайне медленно из-за образования на их поверхности тонкой защитной пленки соответствующего фторида металла.

Взаимодействие галогенов с водой — сложный процесс, включающий растворение, образование гидратов и диспропорционирование. Фтор, в отличие от других галогенов, окисляет воду, как было приведено ранее. Однако при насыщении льда фтором при -40°C образуется кислородсодержащая оксокислота HFO (фторноватистая кислота):

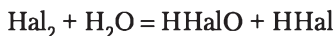


Растворимость (моль/л) хлора, брома и йода в воде незначительна, причем с повышением температуры для хлора

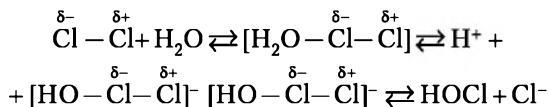
она уменьшается, для брома — практически не меняется, а с йодом — увеличивается.

Можно отметить два типа взаимодействия молекул воды с молекулами галогенов. К первому относится процесс образования клатратов, например $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, образующихся при замораживании растворов. Молекулы галогена в клатратах занимают свободные полости в каркасе из молекул H_2O и связаны между собою водородными связями.

Ко второму типу можно отнести гетеролитическое расщепление молекул галогенов и окислительно-восстановительное диспропорционирование:



Механизм реакции диспропорционирования, например молекулы Cl_2 , включает поляризацию молекулы хлора молекулой H_2O , образование промежуточного соединения и последующую его диссоциацию с образованием аниона Cl^- :



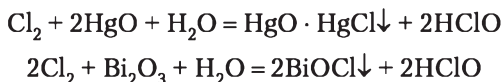
Константы этого равновесия для $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ малы (составляют $3.9 \cdot 10^{-4}$; $7.2 \cdot 10^{-9}$ и $2 \cdot 10^{-13}$ соответственно), особенно для $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$. Поэтому бром и йод при растворении в воде остаются преимущественно в молекулярной форме Br_2 и I_2 .

Состав продуктов взаимодействия галогенов с водой зависит от pH раствора, от возможности выведения из сферы реакции конечных или исходных веществ, констант равновесия и скоростей реакций диспропорционирования *гипогалогенов* (*гипогалогенит-ион* HalO^-).

Вышеприведенное равновесие можно сместить вправо добавлением щелочных реагентов, например Na_2CO_3 :

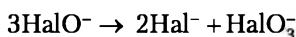


а также добавлением суспензий оксидов ртути(II) или висмута (Bi_2O_3) для перевода в осадок хлорид- и гипохлорит-ионов:

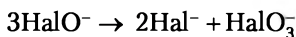


Приведенные реакции используют для получения хлористоводородной HClO , бромистоводородной HBrO и йодистоводородной HIO слабых кислот.

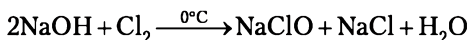
Диспропорционирование гипогалогенит-ионов (HalO^-) термодинамически наиболее вероятно до галогенид- (Hal^-) и галогенат-ионов (HalO_3^-):



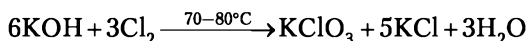
Скорости реакций и состав продуктов взаимодействия галогенов с водой существенно зависят от температуры. Несмотря на близость величин констант равновесия реакций



для хлора (соответственно 10^{27} и 10^{29}), скорость первой из них существенно больше, чем второй. Однако скорость первой реакции сильно зависит от температуры. Так, при действии хлора на эффективно охлаждаемый раствор щелочи образуются гипохлориты, например натриевая соль, тривиально называемая в водном растворе «жавелевой водой»:

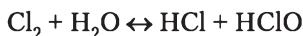


При взаимодействии хлора с неохлаждаемым раствором щелочи или при нагревании происходит разогревание раствора и получаются *хлораты*, например *бертолетова соль* KClO_3 :

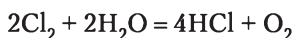


Таким образом, совокупность термодинамических и кинетических факторов обуславливает следующий состав продуктов взаимодействия в системе $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$: растворенный в воде хлор (он преобладает), HCl , HClO , HClO_3 .

При насыщении хлором холодной воды ($0-20^\circ\text{C}$) часть молекул Cl_2 диспропорционирует:



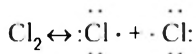
При этом кислотность раствора постепенно увеличивается. При хранении водного раствора хлора на холоду при доступе влажного воздуха из него медленно выделяется кислород:



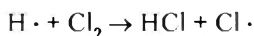
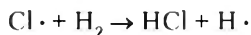
Концентрация HClO уменьшается, причем солнечный свет ускоряет разложение. При насыщении хлором горячей воды ($> 20^\circ\text{C}$) растворимость хлора существенно уменьшается, а вместо HClO в растворе накапливается *хлорноватая кислота* HClO_2 .

Бром и йод взаимодействуют с водой аналогично хлору. Увеличение размеров атома галогена и аниона HalO^- приводит к повышению скорости диспропорционирования. Поэтому, несмотря на большие значения констант равновесия реакции ($3\text{HalO}^- \rightarrow 2\text{Hal}^- + \text{HalO}_3^-$ для брома и йода соответственно 10^{15} и 10^{20}) скорость этой реакции при переходе от хлора к бром и йоду существенно увеличивается. В результате ион BrO^- в растворах можно обнаружить лишь при температуре ниже 0°C . Скорость диспропорционирования иона IO^- велика при любой температуре, поэтому в растворах он практически не существует. Кроме того, появление HHal повышает кислотность и смещает равновесие $\text{Hal}_2(\text{p-p}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOHal} + \text{H}^+ + \text{Hal}^-$ влево. Таким образом, бром и йод при растворении в воде остаются в форме Br_2 и I_2 .

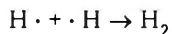
С водородом галогены реагируют по-разному. Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Смесь H_2 и Cl_2 устойчива без воздействия извне (имеется большой потенциальный барьер). Энергию активации обеспечивает нагревание или облучение ($h\nu$), в том числе, светом:



Стадия инициирования приводит к образованию атомов, в общем случае — радикалов, т.е. частиц, имеющих неспаренные электроны. Происходит *рост и развитие цепи*:



и так далее до возможного *обрыва цепи*:



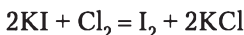
Обрыв цепи возможен на стенках реакционного сосуда или реактора. За открытие механизмов радикальных и цеп-

ных реакций были удостоены Нобелевской премии в 1956 г. Н. Н. Семенов (Россия) и С. Хиншелвуд (Англия).

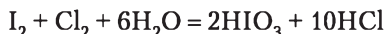
Взаимодействие брома и йода с водородом — сильно обратимые процессы, галогениды водорода термически неустойчивы. Поэтому простые вещества и соли (галогениды натрия или калия в кислой среде) непосредственно практически не используются в лабораторных условиях для получения галогеноводородов HBr и HI. При использовании солей побочно выделяются свободные галогены бром и йод.

От фтора к йоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная увеличивается. Фтор вытесняет все галогены из их соединений с водородом или металлами. При нагревании хлор вытесняет бром и йод, а бром вытесняет только йод.

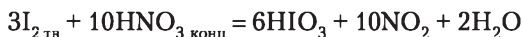
В качестве примера рассмотрим процессы, протекающие при пропускании хлора в водный раствор йодида калия KI. Сначала хлор, как более сильный окислитель, вытесняет йод из йодида калия, что приводит к появлению окраски:



Далее избыток хлора окисляет йод. Раствор при этом обесцвечивается:



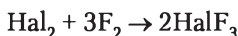
Другим примером восстановительных свойств йода может служить получение *йодноватой кислоты* HIO₃:



Галогены способны взаимодействовать между собой с образованием так называемых *межгалогенных соединений* (МГС), представленных в основном фторидами, причем получают соединения либо в соотношении галогенов 1 : 1, либо с большим содержанием легкого галогена.

Устойчивость МГС увеличивается с увеличением числа атомов фтора в молекуле и при переходе от фторидов хлора к фторидам йода. В этих соединениях фтор как самый электроотрицательный элемент достраивает внешнюю электронную оболочку до восьмиэлектронной, а остальные галогены изменяют степень окисления на положительную.

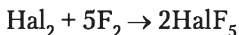
Данные соединения образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ, например:



(Hal = Cl: $t = 200-300^{\circ}\text{C}$;

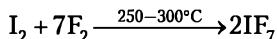
Hal = Br: $t = 20^{\circ}\text{C}$;

Hal = I: $t = -45^{\circ}\text{C}$ в растворителе CFCl_3)



(Hal = Cl: $t = 350^{\circ}\text{C}$ (250 атм);

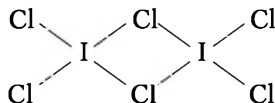
Hal = Br: $t = >150^{\circ}\text{C}$; Hal = I: $t = 200^{\circ}\text{C}$)



Монохлорид йода ICl получают пропусканием Cl_2 над сухим йодом. Он кристаллизуется в виде рубиново-красных игольчатых кристаллов, растворимых в тетрахлориде углерода CCl_4 .

Рыхлый оранжевый порошок ICl_3 образуется при обработке ICl или I_2 избытком хлора (кристаллы, полученные из пара, имеют лимонно-желтую окраску). Он может быть получен также действием жидкого хлора на йод, так как нерастворим в нем. Полученное вещество летуче уже при комнатной температуре, поэтому его хранят в плотно закрытых сосудах. Во влажном воздухе ICl_3 легко разлагается.

Твердый трихлорид йода построен из плоских димерных молекул I_2Cl_6 , что схематично представлено ниже как одномерная структура:



В рамках метода валентных связей (МВС) химическая связь в молекуле IF имеет линейное строение. В молекуле IF_3 для образования трех двухэлектронных пар связей при «распаривании» пары электронов у йода с переходом одного из электронов на d -подуровень электронная конфигурация графически приобретает вид:



или $5s^2 5p^4 5d^1$ и орбитали атома йода sp^3d -гибридизованы в тригональной бипирамиде с некоторым искажением размеров углов связей $\text{F} - \text{I} - \text{F}$ и расстояний между $\text{I} - \text{F}$. Аналогично в молекулах IF_5 происходит гибридизация sp^3d^2 -орбиталей атомов йода. Одна неподеленная пара электронов $5s$ -подуровня и пять его электронов могут раз-

меститься в вершинах октаэдра, образуя химические связи с атомами фтора. Геометрическая форма молекулы IF_5 — квадратная пирамида (основание — квадрат). В молекуле IF_7 происходит sp^3d^3 -гибридизация орбиталей атома йода и соответственно образуется пентагональная бипирамида (основание — пятиугольник). Метод колебательной спектроскопии подтверждает правильность теоретических представлений о строении этих молекул в виде многогранников.

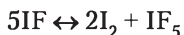
Отметим некоторые особенности строения и свойств МГС:

1) эти полярные молекулярные вещества построены таким образом, что *более тяжелый атом* Hal *координирует вокруг себя нечетное число* ($n = 1, 3, 5, 7$) *более легких и более электроотрицательных атомов*. Величина n увеличивается с ростом величины отношения радиусов реагирующих галогенов;

2) МГС представляют собой в обычных условиях газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества молекулярного строения. Форму молекулы можно определить по методу Гиллеспи;

3) *прочность связи* $\text{Hal} - \text{Hal}$ *зависит от разности электроотрицательностей реагирующих атомов — чем больше эта разность, тем прочнее связь*;

4) в ряду МГС с одинаковым атомом Hal их *устойчивость увеличивается с ростом степени окисления другого атома галогена*. С этим связана, например, легкость диспропорционирования низших фторидов йода:



5) физические свойства бинарных МГС занимают промежуточное положение между свойствами образующих их галогенов. Однако *из-за неодинаковой электроотрицательности атомов галогенов их соединения в отличие от самих галогенов более полярны*.

Из-за малой доступности и короткого периода полураспада химические свойства **астата** изучены мало. Астат отличается низкой упругостью паров, мало растворим в воде, лучше растворяется в органических растворителях. Из растворов в воде астат можно извлечь экстракцией бензолом или тетрахлоридом углерода. Из щелочных растворов экстрагировать его нельзя. Астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag , Au , Pt), легко испаряется (возгоняется) в обычных условиях и в вакууме. По химическим свойствам он близок к йоду и к полонию, т.е. проявляет свойства как

неметалла, так и металла. Подобно йоду астат растворяется в большинстве органических растворителей, образует малорастворимую соль астатид серебра AgAt , окисляется до пятивалентного состояния, образуя соль AgAtO_3 . Однако как типичный металл астат осаждается сероводородом из сильно кислых растворов, из сернокислых растворов вытесняется цинком, как металл образует устойчивые соли AtCl , AtBr , AtI ; при электролизе выделяется на катоде. Соединения астата со степенью окисления +1 являются сильными восстановителями, со степенью окисления +5 — сильными окислителями. Соединения астата обладают *амфотерными* свойствами.

Свойства химических соединений галогенов

Соединения с водородом

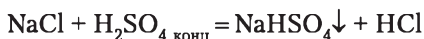
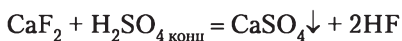
Известны три основных метода синтеза галогеноводородов.

1. Прямой синтез из элементов.

Фтор и хлор реагируют с водородом со взрывом, что является следствием цепного механизма реакции. Однако при определенных соотношениях давления водорода и хлора водород сгорает в атмосфере хлора без взрыва. Взаимодействие хлора с водородом является основным промышленным способом получения HCl . Бром и йод реагируют с водородом более спокойно, однако выход галогеноводородов невелик, поскольку равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{Hal}_2 \leftrightarrow 2\text{HHal}$ ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) смещено влево.

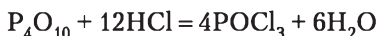
2. Вытеснение из солей.

Газообразные галогеноводороды HHal выделяются при действии нелетучих сильных кислот на твердые ионные галогениды металлов. На практике пользуются 70–85%-ным раствором серной кислоты, так как реакция происходит на поверхности кристаллов соли. Если брать концентрированную кислоту, то осаждается либо сульфат кальция, либо кислая соль — гидросульфат натрия NaHSO_4 :



При использовании разбавленной серной кислоты значительная часть HCl остается в растворе. Выделяющийся хлороводород осушают концентрированной серной кислотой. Пентаксид фосфора (ангидрид фосфорной кислоты) P_2O_5 для этих целей непригоден, так как он взаимодействует

с HCl с образованием сильного окислителя оксотрихлорида фосфора (по-старому, хлорокись фосфора) POCl_3 :



При получении HBr и HI, обладающих сильными восстановительными свойствами, используют концентрированные водные растворы нелетучих кислот-неокислителей, например ортофосфорную кислоту H_3PO_4 :

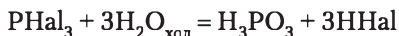


3. Гидролиз галогенидов неметаллов.

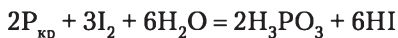
Большинство галогенидов неметаллов относятся к соединениям с ковалентной связью, и они гидролизуются с выделением соответствующего галогеноводорода, например:



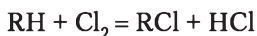
Для получения галогеноводородов часто используют реакции гидролиза тригалогенидов фосфора PHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



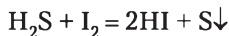
При получении NHal ($\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) нет необходимости предварительно синтезировать PHal_3 . Для получения HI механическую смесь $\text{I}_2 + \text{P}_{\text{кр}}$ обрабатывают водой:



Хлороводород образуется при галогенировании органических соединений:



Йодистоводородную кислоту можно получить пропуская H_2S через суспензию I_2 :

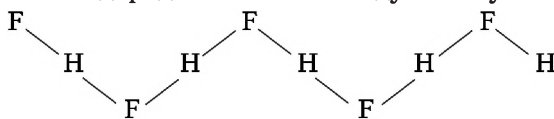


По мере увеличения размера атомов галогенов межатомное расстояние $\text{H} - \text{Hal}$ увеличивается, а энергия связи $\text{H} - \text{Hal}$ уменьшается. Уменьшение энергии связи $\text{H} - \text{Hal}$ приводит к повышению значений энтальпии образования в ряду $\text{HF} - \text{HI}$. Например, HI в стандартных условиях образуется из простых веществ уже с поглощением заметного количества тепла.

Молекулы NHal полярны. Полярность количественно характеризуется величиной дипольного момента. Дипольные моменты убывают в ряду $\text{HF} - \text{HI}$. С точки зрения

МО ЛКАО полярность определяется различием величины энергии взаимодействующих $1s$ -атомной орбитали водорода и ns -, np -орбиталей атома галогена. Как отмечалось, в ряду $F - Cl - Br - I$ эта разница, а также степень локализации электронов на атомах галогена и полярность молекул $HHal$ уменьшаются (дипольный момент монотонно уменьшается от 1,91 до 0,42 Д).

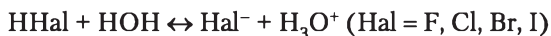
В стандартных условиях галогеноводороды — газы. С ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения. Однако для HF величины $T_{пл}$ и $T_{кип}$, полученные экстраполяцией в ряду однотипных соединений $HF - HCl - HBr - HI$, оказываются существенно ниже, чем экспериментальные. Аномально высокие температуры плавления и кипения объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами HF :



Твердый фтороводород состоит из зигзагообразных полимерных цепей. В жидком и газообразном HF вплоть до $60^\circ C$ присутствуют полимеры от $(HF)_2$ до $(HF)_6$. Для HCl , HBr , HI образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена.

Благодаря высокой полярности газообразные галогеноводороды хорошо растворимы в воде. В 1 объеме воды при $0^\circ C$ растворяется 507 объемов HCl или 612 объемов HBr . При охлаждении из водных растворов выделены кристаллические гидраты $HF \cdot H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$ и т.д., которые построены из соответствующих галогенидов оксония, например, $[H_3O^+]F^-$.

В водных растворах $HHal$ устанавливается протолитическое равновесие:



т.е. эти растворы являются *сильными кислотами*.

В ряду $HCl - HBr - HI$ степень протолиза, т.е. сила кислот, увеличивается (соответствующие константы диссоциации равны 10^7 ; 10^9 ; $1,6 \cdot 10^{11}$), что связано с ростом размера анионов и уменьшением энергии гетеролитического распада:

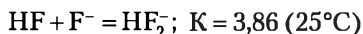


Поэтому водные растворы HCl, HBr и HI являются сильными кислотами. В разбавленных водных растворах HF проявляет свойство слабой кислоты ($pK_a = 3,2$), что связано с высокой энергией образования связи H — F по сравнению с энергией связи H — O в молекуле воды. Кажущаяся степень диссоциации $\alpha\%$ в 0,1 молярных водных растворах галогеноводородных кислот при 18°C, составляет:

HNaI	HF	HCl	HBr	HI
$\alpha\%$	10	92,6	93,5	95

Следует предположить, пролонгируя, что бескислородная кислота AtH должна будет оказываться более сильной кислотой, чем HI.

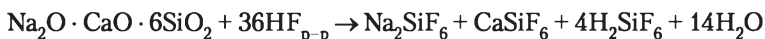
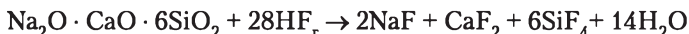
Однако при повышении концентрации HF выше 1 моль/л сила кислоты увеличивается. За счет образования водородной связи образуются ионы HF_2^- :



и поэтому равновесие $\text{HNaI} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NaI}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ смещается вправо.

Образование аниона HF_2^- доказано получением гидрофторидов, являющихся аддуктами, например NH_4HF_2 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$), где расстояния водородной и валентной связей $\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$ практически одинаковы и эти связи между атомами в группировке считают ковалентными. Вклад водородной связи у фтороводорода оценивают в $\approx 25 - 30$ кДж/моль, т.е. больше, чем у воды (≈ 22 кДж/моль).

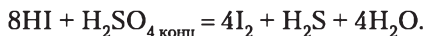
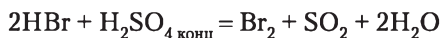
Гидрофториды щелочных металлов имеют сравнительно низкие $T_{\text{пл}}$ ($\sim 700^\circ\text{C}$), поэтому целесообразно их использование при электролизе с целью получения молекулярного фтора. Особенностью фтороводорода и фтороводородной (плавиковой) кислоты является способность разъедать стекло, общая формула которого ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$). В первом приближении эта реакция может быть описана следующими схемами:



Поэтому при работе с H — F и H_2SiF_6 пользуются посудой, сделанной из тефлона $[-\text{CH}_2 = \text{CHF}-]_n$.

С увеличением размера и уменьшением энергии ионизации атома галогена восстановительная способность в ряду

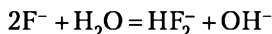
HF — HCl — HBr — HI увеличивается. Например, фтороводородная (плавиковая) HF и хлороводородная (соляная) кислоты с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют, а HBr и HI ею окисляются:



Галогениды металлов и неметаллов

Как отмечалось ранее, энтальпия образования и прочность химических связей у галогенидов металлов и неметаллов уменьшается при переходе от фторидов к йодидам. Например, трудно получить CuI_2 (с помощью твердофазного синтеза получена лишь нестехиометрическая фаза $\text{CuI}_{1,9}$), существование PI_5 ставится под сомнение. Йодид железа FeI_3 получают косвенным путем. Аналогичные хлориды, напротив, устойчивы. В молекулах галогенидов типичных неметаллов химическая связь оказывается ковалентной.

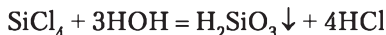
Ионные галогениды образуют щелочные и щелочноземельные металлы (группы 1 и 2). При нормальных условиях эти ионные галогениды, за исключением фторидов, гидролизу не подвержены. Фториды гидролизуются по схеме



Ионные галогениды имеют кристаллическую структуру и высокие $T_{\text{пл}}$, а ковалентные хлориды — это газы, жидкие или твердые, но легкоплавкие вещества. Ионные хлориды металлов проявляют основные свойства, а хлориды неметаллов — кислотные свойства и полностью гидролизуются (необратимо) с образованием кислот (см. ниже).



Пример необратимого гидролиза:



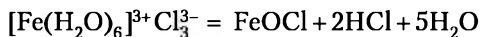
Основные хлориды взаимодействуют с кислотными и амфотерными:



Основной хлорид является донором, а нуклеофилом — анион Cl^- . Кислотный или амфотерный оксид предостав-

ляет свободную орбиталь как кислота Льюиса. В воде не растворимы некоторые галогениды, например: AgCl , CuCl , AuCl , TiCl и PbCl_2 .

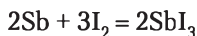
Рассматривая галогениды переходных и некоторых других металлов, не склонных к образованию чисто ионных соединений, следует различать гидраты галогенидов и безводные галогениды. Так, хлорид железа(III) кристаллизуется из водного раствора в виде красно-коричневого гексагидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который имеет ионную кристаллическую решетку: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{Cl}_3^-$. При нагревании из него невозможно получить безводный трихлорид железа FeCl_3 , поскольку при этом протекают сложные реакции гидролиза и дегидратации:



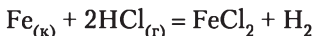
а также образование многоядерных комплексных соединений. Напротив, безводные галогениды, например хлориды, легко превращаются в кристаллогидраты во влажном воздухе.

Рассмотрим некоторые основные методы синтеза безводных галогенидов.

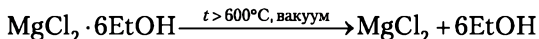
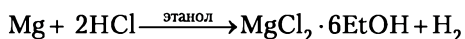
1. Прямое взаимодействие металлов с галогенами, например:



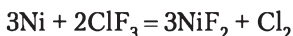
2. Использование для получения галогенидов металлов в низших степенях окисления галогеноводородов, которые совместно с выделяющимся в реакции водородом, создают восстановительную среду:



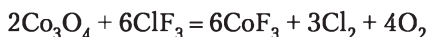
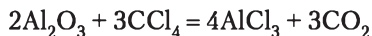
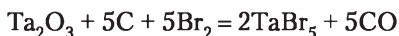
3. Метод низкотемпературного галогенирования в среде электронодонорных растворителей (спирты $\text{R} - \text{OH}$, простые эфиры $\text{R}_1 - \text{O} - \text{R}_2$ и т.д.), приводящий на первой стадии к образованию сольвата, который при нагревании в вакууме десольватируется по схемам, где $\text{Et} - \text{C}_2\text{H}_5$:



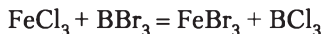
При синтезе фторидов в качестве фторирующих реагентов обычно используют фтороводород или межгалогенное соединение, например, ClF_3 :



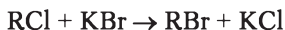
4. Галогенирование оксидов при взаимодействии с Cl_2 (Br_2) в присутствии угля, а также с помощью галогенопроизводных: NH_4Cl , CCl_4 , CBr_4 , ClF_3 :



5. Обменные реакции часто используют как метод синтеза фторидов из хлоридов, а также бромидов из хлоридов, например:

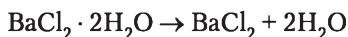


Равновесие смещено вправо, так как BCl_3 более летуч, чем BBr_3 . В промышленном способе получения алифатических алкилбромидов использована обменная реакция:



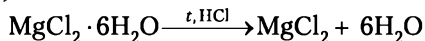
что происходит без выделения галогеноводорода и не требует его улавливания, очистки и утилизации, что экономически целесообразно.

6. Дегидратация водных растворов галогенидов, что только в редких случаях приводит к искомому безводному соединению, например:

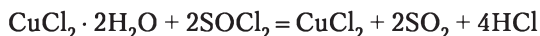


Если гидратированная соль хотя бы в незначительной степени подвергается гидролизу, дегидратация возможна лишь в особых условиях и в ограниченном числе случаев:

а) при нагревании гидратов в токе сухого галогеноводорода (только HCl , так как HBr и HI термодинамически нестабильны):



б) при использовании в качестве хлорирующего реагента хлорида тионила SOCl_2 (хлорангидрида сернистой кислоты):



Соединения с кислородом

Оксиды галогенов

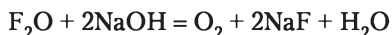
Большинство оксидов галогенов неустойчивы. Их получают косвенным путем, так как галогены с кислородом

непосредственно не взаимодействуют. Известны оксиды галогенов со степенями окисления +1, +4, +5, +6, +7.

Оксиды галогенов(I). Молекулы оксидов Hal_2O ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) имеют угловое строение. Бесцветный газ оксид фтора(I) F_2O (иногда его называют дифторидом кислорода) имеет $T_{\text{пл}} = -224^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -145^\circ\text{C}$. Он может быть получен при пропускании фтора через 2%-ный водный раствор NaOH :



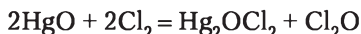
При увеличении концентрации NaOH выход F_2O уменьшается из-за протекания побочной реакции:



т.е. вместо F_2O наблюдается выделение кислорода.

В ковалентном соединении F_2O отсутствуют катионы и анионы, что подтверждается очень малым значением дипольного момента соединения ($\approx 0,3$ Д).

Оксид хлора(I) Cl_2O — желто-коричневый газ ($T_{\text{пл}} = -116^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4^\circ\text{C}$). Его получают, пропуская ток хлора через трубку со свежесажженным и затем высушенным безводным оксидом ртути(II):



Образующийся Cl_2O конденсируют при температуре 60°C . Соединение крайне неустойчиво, при повышении температуры разлагается на элементы со взрывом.

Cl_2O хорошо растворим в воде (при 0°C 1 объем H_2O растворяет 200 объемов Cl_2O). Его водный раствор (HClO хлорноватистая кислота) проявляет свойство слабой кислоты:



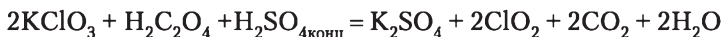
Оксид брома(I) Br_2O напоминает по свойствам и методу синтеза Cl_2O .

Оксид Br_2O_3 получают действием озона O_3 на бром; он взрывается уже при 0°C . По данным рентгеноструктурного анализа этот оксид содержит бром в разных степенях окисления $\text{Br}^{\text{I}}(\text{Br}^{\text{V}}\text{O}_3)$, т.е. является смешанным ангидридом.

Диоксиды ClO_2 и BrO_2 имеют степени окисления хлора и брома +4. Диоксид хлора ClO_2 при стандартных условиях — желтый газ ($T_{\text{пл}} = -60^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 10^\circ\text{C}$). Это единственный из оксидов галогенов, который используется в промышленности, например, как отбеливающее вещество. В технике его получают пропусканием SO_2 в подкисленный раствор хлората натрия:



В лабораторных условиях ClO_2 синтезируют из хлората калия KClO_3 и влажной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии концентрированной серной кислоты:



Образующийся ClO_2 разбавлен CO_2 , что снижает вероятность взрыва. Если же использовать концентрированную H_2SO_4 и KClO_3 , то реакция становится взрывоопасной:

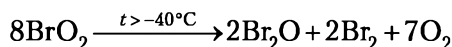


Работать с ClO_2 нужно крайне осторожно: он взрывается от внезапного механического воздействия, сотрясения, введения в систему восстановителя (резиновая пробка), при нагревании до 100°C .

Молекулы ClO_2 и BrO_2 имеют угловое строение: угол $\text{O} - \text{Cl} - \text{O}$ равен $117,6^\circ$. В щелочной среде ClO_2 диспропорционирует:



BrO_2 ($T_{\text{пл}} = -40^\circ\text{C}$) — неустойчивый оксид. При температуре выше -40°C разлагается:



По данным рентгенографического анализа он также содержит бром в разных степенях окисления $\text{Br}^{\text{I}}\text{Br}^{\text{VII}}\text{O}_4$ и является димером с брутто-формулой Br_2O_4 . При нагревании и в вакууме он полимеризуется. В щелочной среде при нагревании претерпевает диспропорционирование:

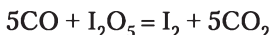


I_2O_4 (степень окисления йода равна +4) — желтое кристаллическое вещество, построенное из ионов IO^+ и IO_3^- . При нагревании выше 100°C разлагается на I_2 и O_2 .

Оксид йода(V) I_2O_5 , или йодноватый ангидрид, — белое твердое вещество ($T_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$), единственный термодинамически устойчивый из оксидов галогенов. Твердый оксид I_2O_5 состоит из молекул O_2IOIO_2 , связанных между собой слабым межмолекулярным взаимодействием. Получают I_2O_5 дегидратацией йодноватой кислоты HIO_3 при нагревании до $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в потоке сухого воздуха:

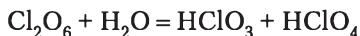


Он гигроскопичен, на воздухе превращается в $I_2O_5 \cdot HIO_3$ или в HI_3O_8 , а затем в HIO_3 . Оксид йода(V) является сильным окислителем; I_2O_5 используется как окислитель в количественном анализе для определения содержания оксида углерода(II) CO:

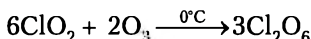


Выделяющийся в эквивалентном количестве йод определяют титрованием водным раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$:

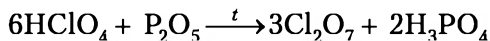
Оксид хлора(VI) Cl_2O_6 — красная маслообразная жидкость ($T_{пл} = 3,5^\circ C$, $T_{кип} = 203^\circ C$), взрывоопасная, легко разлагается на ClO_2 и O_2 . В твердой фазе оксид построен из ионов $8BrO_2 \xrightarrow{t > -40^\circ C} 2Br_2O + 2Br_2 + 7O_2$ и ClO_4^- . Является смешанным ангидридом *хлорноватой* ($HClO_3$) и *хлорной* ($HClO_4$) кислот, что легко видеть в уравнении реакции взаимодействия с водой:



При окислении ClO_2 озоном образуется оксид хлора(VI):



Оксид хлора(VII) Cl_2O_7 — маслянистая бесцветная жидкость ($T_{пл} = -93^\circ C$, $T_{кип} = 80^\circ C$), легко взрывается. Молекула Cl_2O_7 построена из двух тетраэдров ClO_4 , имеющих общую вершину. Cl_2O_7 — ангидрид хлорной кислоты $HClO_4$. Его получают дегидратацией концентрированной хлорной кислоты с помощью водоотнимающего средства P_2O_5 с последующей осторожной перегонкой в вакууме:

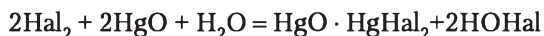


Работа требует большой осторожности, так как это наиболее устойчивое из всех оксидов хлора соединение explosивно (взрывчато) при сотрясении, ударе или при нагревании. С водой его взаимодействие протекает бурно:

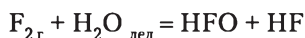


Свойства оксокислот галогенов. Запись общей структуры $HNaO_n$ используют для удобства сопоставления свойств оксокислот. Строго говоря, формулу оксокислот галогенов следует записывать в виде $HOHnO_{n-1}$. Кроме того, более правильно говорить не о кислотах, а об оксоанионах, так как в индивидуальном состоянии выделены не все оксокислоты.

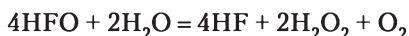
Оксокислоты HNaIO и их соли. *Гипогалогенитные кислоты* HNaIO известны лишь в разбавленных водных растворах. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути:



Следует отметить особенности соединения HFO — *фторноватистой кислоты*. Она неустойчива, летуча и самопроизвольно разлагается на HF и O_2 , иногда со взрывом. При температуре 20°C и давлении 100 мм рт. ст. период ее полуразложения составляет 30 мин. Получается кислота при пропускании фтора над льдом при -40°C с конденсацией образующегося газа при температуре ниже 0°C .



Кислота HFO , в частности, не образует солей, а при ее взаимодействии с водой образуется пероксид водорода:

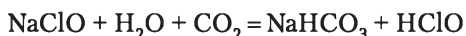


Гипогалогенитные кислоты являются слабыми. При переходе от хлора к йоду по мере увеличения радиуса и уменьшения электроотрицательности атом галогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода и тем самым слабее поляризует связь $\text{H} - \text{O}$. В результате кислотные свойства в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ ослабляются (соответствующие величины pK_a процесса $\text{HNaIO} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{ONaI}^-$ равны 7,25; 8,7 и 11).

Гипохлориты, или оксохлораты, MeOCl получают, пропуская Cl_2 через охлажденные водные растворы щелочных и щелочноземельных металлов:

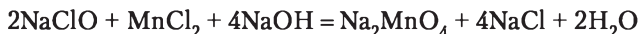
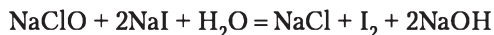


Растворы *гипогалогенитов* имеют сильно выраженную щелочную реакцию, а пропускание через них CO_2 приводит к образованию кислоты, например:



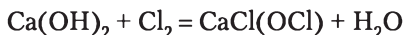
Окислительная способность кислот HNaIO и ионов NaIO в том же ряду, с термодинамической точки зрения, уменьшается.

Высокую окислительную способность гипохлоритов иллюстрируют следующие реакции:

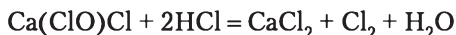


Скорость реакции окисления и диспропорционирования в ряду $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ ($\text{ClO}^- - \text{BrO}^- - \text{IO}^-$) увеличивается. Это обусловлено увеличением радиуса атомов галогенов по группе и их доступностью к нуклеофильной атаке.

Таким образом, термодинамическая и кинетическая стабильность оксокислот галогенов $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ изменяются в противоположных направлениях. Константа равновесия диспропорционирования гипохлорит-иона велика (10^{27}), но скорость распада мала. Поэтому гипохлорит щелочного металла можно получить действием хлора на холодный раствор щелочи. В промышленности таким образом получают *белильную известь* (формула CaOCl_2 отражает основной состав, в продуктах взаимодействия присутствуют $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , содержащие кристаллизационную воду):



Белильная или хлорная известь разлагается в кислой среде с выделением хлора:



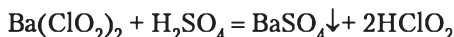
Для ионов BrO^- и IO^- константы равновесия диспропорционирования меньше (соответственно 10^{15} и 10^{20}), чем для ClO^- . Однако скорости распада их соединений намного больше. Например, гипобромит натрия диспропорционирует при температуре выше 0°C по уравнению реакции:



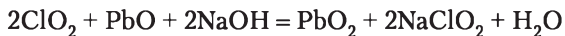
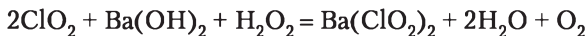
Оксокислоты HNaO_2 . Из оксокислот HNaO_2 известна лишь *хлористая кислота* HClO_2 . Она не образуется при диспропорционировании HClO : $2\text{HClO} \leftrightarrow \text{HNaO}_2 + \text{HCl}$ из-за параллельной реакции с получением хлорат-иона ClO_3^- , протекающей с большой скоростью. Хлористую кислоту получают в виде соли $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$:



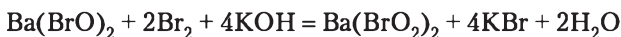
Водные растворы HClO_2 получают обработкой *хлорита* бария $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка BaSO_4 :



HClO_2 является кислотой средней силы ($pK_a = 2,0$). Хлориты используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением ClO_2 в щелочной среде:

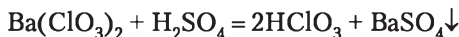


Бромит бария удалось синтезировать по реакции при pH 11:



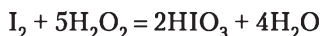
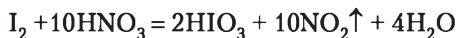
Свойства кислот HNaIO_3 и их солей. Оксокислоты HNaIO_3 более устойчивы, чем HNaIO . Хлорноватая HClO_3 и бромноватая HBrO_3 кислоты получены из водных растворов с концентрацией ниже 30%. Твердая йодноватая кислота HIO_3 также выделена как индивидуальное вещество.

Водные растворы HClO_3 и HBrO_3 получают действием разбавленной H_2SO_4 на растворы соответствующих солей, например:



При концентрациях растворов свыше 30% кислоты HBrO_3 и HClO_3 разлагаются со взрывом.

Твердую йодноватую кислоту можно получить окислением йода концентрированной HNO_3 , хлорноватой кислотой или пероксидом водорода:



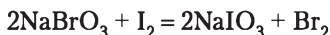
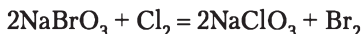
При нагревании до температуры выше 200°C происходит дегидратация кислоты:



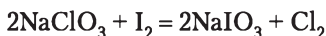
Водные растворы HNaIO_3 являются сильными кислотами. В ряду $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ наблюдается некоторое уменьшение силы кислот. Это можно объяснить тем, что с ростом размера атома галогена прочность кратной связи $\text{Hal} \cdots \text{O}$ уменьшается, что приводит к уменьшению полярности связи $\text{H} - \text{O}$ и уменьшению легкости отрыва от нее иона водорода молекулами воды.

В кислой среде ($\text{pH} \approx 0$), с точки зрения термодинамики, окислительная способность уменьшается в ряду

$\text{BrO}_3^- \geq \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$. Действительно, в кислой среде при взаимодействии бромата натрия с хлором или йодом выделяется свободный бром:



а взаимодействие йода с раствором хлората натрия приводит к выделению хлора:



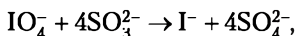
Термодинамическая стабильность анионов HalO_3^- по отношению к распаду на пергалогенат HalO_3^- и галогенид Hal^- ионы увеличивается от ClO_3^- к IO_3^- . Как приведено выше, с точки зрения термодинамики, в ряду $\text{BrO}_3^- \geq \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$ окислительная способность уменьшается, а стабильность к диспропорционированию возрастает. Реальный же состав продуктов определяется кинетикой, т.е. механизмом соответствующих реакций. Оказывается, что скорость реакций окисления и диспропорционирования в том же ряду увеличивается: $\text{ClO}_3^- < \text{BrO}_3^- < \text{IO}_3^-$. Таким образом, термодинамика и кинетика в рассматриваемом случае работают в противоположных направлениях.

Это обусловлено увеличением размера атома галогена $r(\text{Cl}) < r(\text{Br}) < r(\text{I})$ и уменьшением энергии связи $E(\text{Cl} - \text{O}) > E(\text{Br} - \text{O}) > E(\text{I} - \text{O})$ и степени экранирования атомами кислорода соответствующего атома галогена. Эти факторы и приводят к увеличению скоростей рассматриваемых реакций. Действительно, в водных растворах реакция

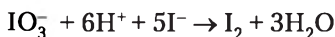


не происходит даже при кипячении. По кинетическим причинам ион ClO_3^- не восстанавливается, а ион IO_3^- , напротив, легко восстанавливается йодид-ионом.

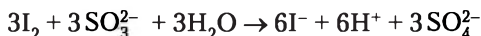
Последний факт используется при проведении осциллирующих реакций. При смешивании бесцветных растворов NaIO_4 , Na_2SO_3 , NaIO_3 и крахмала происходят следующие процессы. Йодид-ион, образующийся в процессе:



сопропорционирует с йодат-ионом:



с выделением йода, образующего с крахмалом ярко-синего цвета комплекс. Однако далее йод восстанавливается сульфит-ионом:

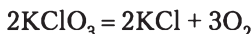


Окраска реакционной смеси периодически осциллирует от бесцветной до синей по мере изменения отношения I_2/I^- .

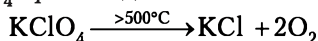
Таким образом, соли более устойчивы к нагреванию, чем соответствующие кислоты. В частности, некоторые из йодатов встречаются в природе в виде минералов, например *лаутарит* NaIO_3 . При нагревании твердого KClO_3 до 500°C возможно диспропорционирование:



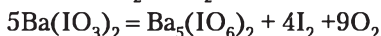
В присутствии катализаторов, например MnO_2 , удается не только снизить температуру разложения, но и изменить путь процесса:



а при более высокой температуре разложение расплава хлората калия KClO_4 происходит аналогично:



Состав продуктов разложения броматов и йодатов зависит от природы катиона, например:



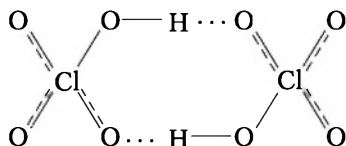
Оксокислоты HNaIO_4 . Хотя *метайодная кислота* HIO_4 и некоторые ее соли известны, йод(VII) из-за роста радиуса в ряду $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ и повышения его координационного числа образует главным образом гидроксопроизводные состава $(\text{HO})_5\text{IO} \equiv \text{H}_5\text{IO}_6$, в которых атом йода октаэдрически окружен атомом кислорода и пятью гидроксидными группами.

Хлорная кислота HClO_4 ($T_{\text{пл}} = -102^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 90^\circ\text{C}$) получена в индивидуальном состоянии нагреванием твердой соли KClO_4 с концентрированной кислотой H_2SO_4 с последующей ее отгонкой при пониженном давлении:



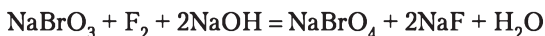
HClO_4 легко взрывается при контакте с органическими веществами.

В жидком состоянии хлорная кислота или тетраоксохлорат(VII) HClO_4 образует димеры за счет водородной связи:



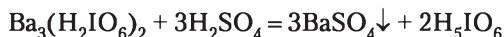
Хлорная кислота HClO_4 — одна из сильнейших кислот. Соли этой кислоты называют перхлоратами. Они, в основном, хорошо растворимы в воде.

Бромная кислота HBrO_4 известна лишь в растворах (с концентрацией не более 6 моль/л), получаемых подкислением перброматов NaBrO_4 , которые, в свою очередь, удалось синтезировать окислением броматов фтором в разбавленных щелочных растворах (броматы можно окислить до перброматов с помощью XeF_2 или электролитически):

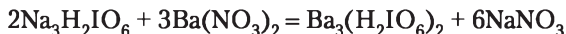
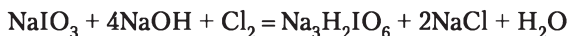


По силе бромная кислота приближается к хлорной кислоте.

Йодная кислота существует в нескольких формах, главными из которых являются *ортойодная* H_5IO_6 и *метайодная* HIO_4 кислоты. Ортойодная кислота образуется в виде бесцветных кристаллов при осторожном упаривании водного раствора, получающегося при обменной реакции:



Исходный периодат бария синтезируют по схемам:



В кристаллическом состоянии ортойодная кислота имеет молекулярную структуру: в узлах кристаллической решетки находятся октаэдры $(\text{HO})_5\text{IO}$. В водных растворах она проявляет свойства слабой пятиосновной кислоты. Константы диссоциации H_5IO_6 по 4-й и 5-й ступеням настолько малы, что в водных щелочных растворах возможно оттитровать только первые три протона, что соответствует образованию солей типа KH_4IO_6 , $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ и $\text{K}_3\text{H}_2\text{IO}_6$. Соль состава K_4HIO_6 получить не удалось.

В ряде случаев из растворов выделяется средняя соль, например Ag_5IO_6 , устойчивость которой обусловлена высо-

кой энергией кристаллической решетки и полимерной структурой.

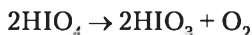
При осторожном нагревании ортоиодной кислоты образуется метайодная кислота:



В 1997 г. Т. Крафтом с сотрудниками было установлено, что твердая метайодная кислота построена из октаэдров $\text{IO}_5(\text{OH})$, связанных общими ребрами в бесконечные цепи. Твердые соли метайодной кислоты, например KIO_4 , по-видимому, также состоят из таких же полимерных цепей.

Как и в случае кислот HNaIO_3 , термодинамическая и кинетическая стабильность кислот HNaIO_4 и их солей различаются. Термодинамическая устойчивость йодной кислоты и *перйодатов* к разложению выше, чем хлорной кислоты и *перхлоратов*. Бесцветная концентрированная HClO_4 в синтезах даже при комнатной температуре темнеет из-за образования оксидов хлора с более низкими степенями окисления.

Метайодная кислота разлагается только при нагревании:

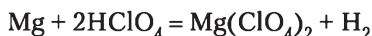


В ряду $\text{ClO}_4^- - \text{BrO}_4^- - \text{IO}_4^-$ (H_5IO_6) наблюдается аномалия в изменении термодинамической стабильности и окислительной способности: бромная кислота и ее соли оказываются менее стабильными, но более сильными окислителями, чем соответствующие кислоты и соли хлора Cl(VII) и йода I(VII) . Можно полагать, что рассматриваемые аномалии в свойствах перброматов связаны с понижением прочности связи $\text{Br} - \text{O}$ по сравнению со связью $\text{Cl} - \text{O}$. Это может быть вызвано увеличением энергий $4s$ - и $4p$ -орбиталей атома брома по сравнению с энергиями $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода, а следовательно, уменьшением взаимодействия (перекрывания) $4s$ -, $4p$ -орбиталей атома брома и $2s$ -, $2p$ -орбиталей атомов кислорода (энергии $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ -, $4s$ - и $4p$ -атомных орбиталей составляют 32,4; 15,9; 25,3; 13,7; 24,1 и 12,5 эВ соответственно). Повышение стабильности и уменьшение окислительной способности оксосоединений при переходе $\text{Br(VII)} \rightarrow \text{I(VII)}$ обусловлено особенностями строения и увеличением прочности связи $\text{I} - \text{O}$ в ионах октаэдрического строения IO_6^{5-} по сравнению со связью $\text{Br} - \text{O}$ в тетраэдрах в пербромат-анионе BrO_4^- . Атом йода по сравнению с атомом брома имеет больший радиус,

для него характерно координационное число 6. Увеличение числа координируемых атомов кислорода приводит к росту числа электронов на связывающих молекулярных орбиталях и, соответственно, к повышению прочности связи.

Устойчивость солей перброматов выше, чем соответствующих оксокислот HNaIO_4 . Кристаллы солей, например, KClO_4 , построены из ионов K^+ и ClO_4^- , электростатическое взаимодействие которых увеличивает энергию кристаллической решетки и повышает стабильность соединения.

Рассмотренные термодинамические закономерности не совпадают с кинетическими: скорость реакции окисления с участием ионов ClO_4^- оказывается медленной. Например, взаимодействие 70%-ной HClO_4 с магнием сопровождается выделением водорода:



а водный раствор с концентрацией 1 моль/л HBrO_4 не окисляет атом хлора из хлороводородной (соляной) кислоты. В случае же H_5IO_6 подобная реакция протекает без кинетических затруднений:



Лабильность перйодатов подтверждается легкостью обмена их атома кислорода на нуклид кислорода ^{18}O из молекулы «меченой» воды



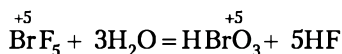
Увеличение скорости реакции окисления в ряду $\text{ClO}_4^- < \text{BrO}_4^- < \text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ обусловлено ростом радиуса атома галогена, увеличением доступности его к нуклеофильной атаке атомами восстановителя, а в случае H_5IO_6 существованием коротких и длинных связей $\text{I} - \text{O}$.

Химические свойства межгалогенных соединений (МГС)

По химическим свойствам межгалогенные соединения похожи на простые вещества Hal_2 , но скорости реакций с участием МГС оказываются больше. Рассмотрим основные типы химических превращений МГС.

Взаимодействие с водой. Так же, как галогены и многие галогениды неметаллов, МГС при взаимодействии с водой образуют галогеноводородную кислоту HNaI более электроотрицательного галогена и оксокислоту менее электро-

отрицательного атома Hal и в той же степени окисления, что и в исходном соединении, например:

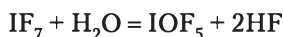
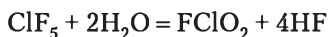


Если же оксокислота HHalO_n неустойчива ($\text{Hal} = \text{Br(III)}, \text{I(III)}$), то происходит ее диспропорционирование, например:



(в присутствии концентрированной HCl процесс протекает более сложно).

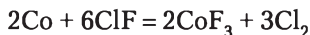
В случае фторидов HalF_n процесс гидролиза можно остановить на промежуточной стадии с образованием оксофторидов, например:



При взаимодействии МГС с *растворами щелочей* образуются *соли соответствующих кислот*:



МГС, как и простые вещества — галогены, а также их соединения с положительной степенью окисления, *являются сильными окислителями* и часто окисляют металлы до высших степеней окисления, например:



МГС *способны присоединять или терять галогенид-ион*. При этом образуются анионы HalY_2^- или катионы HalY_2^+ , которые по строению и свойствам близки к гомоядерным поликатионам и полианионам галогенов. Например, в концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте ICl_3 образует гидратированную тетрахлоройдную кислоту, которая выделяется из раствора в виде неустойчивых на воздухе оранжевых пластинчатых кристаллов:



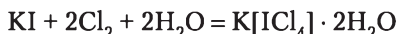
Ее же можно получить пропусканием газообразного Cl_2 через суспензию I_2 в концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте:



Соли — *тетрахлорйодаты* — более устойчивы. Так, $\text{K}[\text{ICl}_4]$ плавится при 116°C с разложением, отщепляя хлор (KICl_2 разлагается при 215°C на KCl , I_2 и Cl_2):



Дигидрат соли состава $\text{K}[\text{ICl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ легко образуется в виде желтых игл при пропускании хлора через подкисленный HCl концентрированный водный раствор KI :

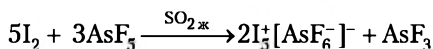
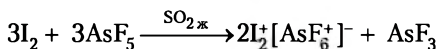


или с помощью реакций



Гомоядерные поликатионы галогенов

Наиболее изучены соединения полиатомных катионов йода: I_2^+ , I_3^+ , I_5^+ , I_7^+ . Их синтезируют взаимодействием йода с сильной кислотой Льюиса, обладающей окислительными свойствами (например, AsF_5), в жидком сульфидиоксиде SO_2 :



Полиядерные катионы (рис. 27.1) построены из цепей; связь $\text{I} - \text{I}$ в них несколько прочнее и короче, чем в молекуле I_2 , благодаря удалению электрона с $\pi_{\text{разр}}$ -орбитали. Угловая форма молекул обусловлена отталкиванием свободных электронных пар атома йода.

Кроме гомоядерных известны и гетероядерные поликатионы, например ClF_2^+ :

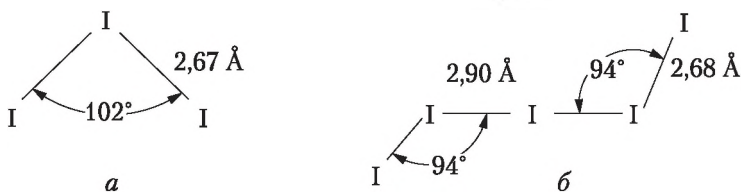
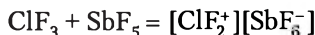


Рис 27.1. Строение поликатионов I_3^+ (а) и I_5^+ (б)

Гомоядерные полианионы

Известно, что растворимость йода в воде мала, но резко возрастает при добавлении к раствору йодида калия KI. Причина увеличения растворимости связана с образованием полийодид-ионов:



Известны структуры KI_{2n+1} , $n = 1, 2, 3, 4$.

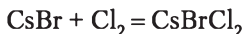
Ион I_3^- может иметь линейное симметричное (кристаллы $[As(C_6H_5)_4] + I_3^-$) или несимметричное (кристаллы $Cs^+I_3^-$) строение. Качественная реакция на йод — темносинее окрашивание крахмала — обусловлена практически взаимодействием аниона I_3^- с амилозой крахмала. Полийодид-ионы — построены из плоских зигзагообразных цепей и стабилизируются в кристаллической решетке большими катионами. Известен полихлорид-ион, например, в PCl_5 , полученный прямым синтезом. Пентахлорид фосфора имеет желтый цвет из-за присутствия в соединении ионов Cl_3^- .

Устойчивость полигалогенидных комплексов с одним и тем же катионом падает с уменьшением размера атома галогена, т.е. в ряду $I - Br - Cl$. Так, например, константы образования тригалогенид-ионов:



в водных растворах при 25°C равны 140 (I), 17 (Br) и 0,2 (Cl).

Известны смешанные полианионы. Их синтезируют по реакциям между галогенидом металла и галогеном. Например:



Применение

Газообразный **фтор** служит для фторирования UF_4 в UF_6 , применяемого для разделения изотопов урана, а также для получения трифторида хлора ClF_3 (фторирующий реагент), шестифтористой серы SF_6 (газообразный изолятор в электротехнической промышленности), фторидов металлов (например, W и V). Жидкий молекулярный фтор — окислитель ракетных топлив.

С помощью фтора получен ряд веществ с очень ценными свойствами: нестареющие смазочные материалы, активные

инсектофунгициды (вещества, употребляемые в сельском хозяйстве для борьбы с насекомыми, грибами и другими вредителями сельскохозяйственных культур), светоустойчивые красители, эффективные катализаторы, незаменимые диэлектрики, спрос на которые возрастает с каждым днем.

Раньше (в настоящее время это запрещено) в большинстве холодильников в качестве хладагента применяли фторорганические жидкости — фреоны. Они получают при замене атомов водорода в молекулах простейших органических соединений на фтор или на совместное присутствие атомов фтора и хлора: фреон-11 CFCl_3 ; фреон-12 CF_2Cl_2 ; фреон-13 CF_3Cl ; фреон-14 CF_4 (тетрафторметан); фреон-113 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$. В домашних холодильниках обычно использовали фреон-12. Фреоны-11 и 12 применялись в установках для кондиционирования воздуха. Фреоны исключительно устойчивы, химически инертны. Здесь, как и в случае фторопластов, с помощью наиболее активного элемента — фтора — удастся получить химически очень пассивные вещества. Особенно устойчивы они к действию окислителей, поскольку в них атомы углерода находятся в высшей степени окисления. Поэтому фторуглероды (и в частности, фреоны) не горят даже в атмосфере чистого кислорода. При сильном нагревании происходит деструкция — распад молекул, но не окисление их. Эти свойства позволяют применять фреоны как пламягасители, инертные растворители, промежуточные продукты для получения пластмасс и смазочных материалов.

Сейчас известны тысячи фторорганических соединений различных типов. Многие из них применяются в важнейших отраслях современной техники.

Широкое применение получили многочисленные соединения фтора — фтористый водород, фторид алюминия, кремнефториды, фторсульфовая кислота (растворитель, катализатор, реагент для получения органических фторорганических соединений, содержащих группу — SO_2F); BF_3 (катализатор).

Среди фторгалогенидных соединений наиболее рентабельны для использования в ракетном топливе трифторид хлора и пентафторид брома. Роль фтора и его соединений в производстве ядерного горючего исключительна. Можно смело утверждать, что без фтора в мире до сих пор не было бы ни одной атомной электростанции, лишь несколько исследовательских реакторов. Процессы производства таких важных для ядерной техники материалов, как торий,

бериллий и цирконий, включают фазы получения фтористых соединений этих элементов.

Широко используются полимеры, в состав которых входит фтор. Это политрифторхлорэтилен (фторопласт-3), поливинилфторид, поливинилиденфторид. Если вначале полимеры, содержащие фтор, были лишь заменителями других пластмасс и цветных металлов, то сейчас они сами стали незаменимыми материалами.

Самые ценные свойства фторсодержащих пластмасс — их химическая и термическая устойчивость, небольшая удельная масса, низкая влагопроницаемость, отличные электроизоляционные характеристики, отсутствие хрупкости даже при очень низких температурах. Эти свойства обусловили широкое применение фторопластов в химической, авиационной, электротехнической, атомной, холодильной, пищевой и фармацевтической промышленности, а также в медицине.

Очень перспективными материалами считаются и фторсодержащие каучуки. В разных странах уже создано несколько типов каучукоподобных материалов, в молекулы которых входит фтор. Правда, ни один из них по совокупности свойств не имеет преимуществ перед остальными каучуками в такой же мере, как фторопласт-4 перед обычными пластмассами, но ценных качеств у них немало. В частности, они не разрушаются дымящейся азотной кислотой и не теряют эластичности в большом интервале температур.

Фтор и многие его соединения нашли широкое практическое применение. Смесью плавикового шпата с серной кислотой наносят узоры на стекло, на хрусталь. На стеклянный сосуд наносится тонкий слой парафина, художник рисует узор, затем сосуд опускают в раствор плавиковой кислоты. Там, где снята парафиновая защита, кислота растворяет стекло и проявляется рисунок.

При горении водорода во фторе температура доходит до 3700°C , а температура кислородно-водородного пламени — до 2800°C . Реакция горения водорода во фторе нашла применение в горелках, используемых для резания металлов. Здесь фтор играет роль окислителя.

Одной из важных отраслей химической промышленности является хлорная промышленность. Основные количества **хлора** перерабатываются на месте его производства в хлорсодержащие соединения. Хранят и перевозят хлор в жидком виде в баллонах, бочках, цистернах или на специально оборудованных судах.

Основная его масса (до 50%) расходуется на хлорирование органических соединений — для получения растворителей, синтетического каучука, поливинилхлорида и других пластмасс, хлоропренового каучука, пестицидов, лекарственных средств, многих других продуктов (пластики, синтетический каучук, из которых изготавливают изоляцию для проводов, оконный профиль, упаковочные материалы, одежда, обувь, линолеум, грампластинки, лаки, аппаратура, пенопласты, игрушки, детали приборов, строительные материалы).

Остальное количество хлора потребляется для синтеза неорганических хлоридов, в целлюлозно-бумажной промышленности — для отбеливания древесной пульпы, очистки воды. В сравнительно небольших количествах хлор используют в металлургической промышленности. С его помощью получают очень чистые металлы — титан, олово, тантал, ниобий. Он используется в химическом производстве: хлороводородной (соляной) кислоты, хлорной извести, бертолетовой соли, хлоридов металлов, ядов, лекарств, удобрений.

Хлор применяют для производства отбеливающих веществ (гипохлоритов, хлорной извести) и обеззараживания воды хлорированием. Наиболее распространенный способ обеззараживания питьевой воды основан на способности свободного хлора и его соединений угнетать ферментные системы микроорганизмов, катализирующие окислительно-восстановительные процессы. Для обеззараживания питьевой воды применяют: хлор, диоксид хлора, хлорамин NH_2Cl и хлорную известь.

Производятся хлорорганические инсектициды — вещества, убивающие вредных для посевов насекомых, но безопасные для растений. На получение средств защиты растений расходуется значительная часть производимого хлора. Один из самых важных инсектицидов — гексахлорциклогексан (часто называемый гексахлораном). Это вещество впервые синтезировано еще в 1825 г. М. Фарадеем, но практическое применение нашло только через сто с лишним лет — в 30-х гг. XX в.

Три хлоропроизводных — фосген COCl_2 (удушающий газ), иприт $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{S}$ — кожно-нарывная жидкость, хлорпикрин CCl_3NO_2 (слезоточивый газ) — являются боевыми отравляющими веществами. Иприт был впервые использован как оружие массового поражения в 1915 г. немецкими войсками в бельгийском городке Ипр (отсюда его название — иприт).

Бром применяют довольно широко. Он является исходным продуктом для синтеза ряда бромистых солей и органических производных. Большие количества брома расходуют для получения этилбромида C_2H_5Br и дибромэтана CH_2Br-CH_2Br — составных частей жидкости, добавляемой к бензинам для повышения их детонационной стойкости. Соединения брома применяют в фотографии, при производстве ряда красителей, метилбромид и некоторые другие соединения брома — как инсектициды. Бром и бромную воду используют в химических анализах для определения многих веществ.

В медицине при лечении неврозов, истерии, повышенной раздражительности, бессоннице, гипертонической болезни, эпилепсии и хорее назначают бромиды натрия, калия, аммония, а также органические соединения брома.

Бромид натрия добавляют в дубильные растворы, благодаря чему выделяемая кожа становится тверже. В качестве катализаторов органических процессов используют трихлорид и трибромид алюминия, дибромиды бериллия или магния. Из прозрачных кристаллов KBr делают оптические линзы, пропускающие инфракрасные лучи. Бромид лития предотвращает коррозию металла в холодильных установках, помогает кондиционировать воздух. В текстильной промышленности применяется краситель броминдиго, создающий яркую окраску от синего цвета до красного. Бромхлорметан CH_2BrCl — отличный огнетушитель, который не горит, не проводит электрический ток. Потому он особенно эффективен, когда нужно потушить загоревшуюся проводку. Броморганическими соединениями пропитывают древесину для придания ей стойкости к атмосферному воздействию, для защиты от плесени и грибков.

В промышленности применение **йода** пока незначительно по объему, но весьма перспективно. На термическом разложении химически чистых йодидов основано получение высокочистых металлов.

Сравнительно недавно йод стали использовать в производстве ламп накаливания, работающих по йодовольфрамовому циклу. Йод соединяется с частичками вольфрама, испарившегося со спирали лампы, образует соединение WI_2 , которое, попав на нагретую спираль, разлагается. Вольфрам при этом вновь возвращается на спираль, а йод опять соединяется с испарившимся вольфрамом. Йод как бы заботится о сохранении вольфрамовой спирали и тем самым значительно увеличивает время работы элек-

троламп. В Венгрии работает предприятие по изготовлению ламп накаливания мощностью до 10 кВт. Стеклоплавильная колба ламп наполнена не инертным газом, а парами йода, которые сами излучают свет при высокой температуре.

Добавка 0,6% йода к углеводородным маслам во много раз снижает трение в подшипниках из нержавеющей стали и титана. Это позволяет увеличить нагрузку на трущиеся детали более чем в 50 раз.

Йод применяют для изготовления специального поляроидного стекла. В стекло вводят кристаллы солей йода, которые распределяются строго закономерно. Колебания светового луча не могут проходить через них во всех направлениях. Получается своеобразный фильтр, называемый поляроидом, который отводит встречный слепящий поток света. Такое стекло используют в автомобилях. Комбинируя несколько поляроидов или вращая поляроидные стекла, можно достигнуть исключительно красочных эффектов — это явление используют в кинотехнике и в театрах. Йод также применяется в фотоделе. Современный способ фотографирования был изобретен англичанином У. Толботом. В его основе лежит фотохимическая реакция разложения галогенидов серебра под действием света. В современном фотографическом процессе для получения негативов используется слой фотографической эмульсии — смеси мельчайших кристалликов йодистого или бромистого серебра с желатиной (белковым веществом, «животным клеем»), нанесенной на прозрачную подложку из стекла или полимерной пленки. Под действием света в этой эмульсии образуется лишь ничтожное количество металлического серебра. При последующем проявлении, т.е. при обработке фоточувствительного материала водным раствором органического восстановителя, реакция восстановления ускоряется под действием первичных частиц металлического серебра, она идет преимущественно в тех местах, куда падал свет. Затем с помощью тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), образующего водорастворимую комплексную соль с галогенидом серебра, с фотографии удаляют невосстановленный избыток галогенида. Эта стадия называется закреплением или фиксацией изображения в виде негатива.

В аналитической химии и органическом синтезе йод и его соединения используются в лабораторной практике для анализа и в хемотронных приборах, действие которых основано на окислительно-восстановительных реакциях йода. Как катализатор (ускоритель реакций) йод при-

меняют в производстве почти всех видов искусственных каучуков. Подобно другим галогенам йод образует многочисленные йодоорганические соединения, которые входят в состав некоторых синтетических красителей.

На термическом разложении йодидов в промышленно-сти основано получение высокочистых металлов — титана, гафния, циркония (йодидный способ). Йодные препараты используют в качестве сухой смазки для трущихся поверхностей из стали и титана.

В настоящее время проводятся исследования по изучению возможности применения **астата** (в основном нуклида ^{211}At) в качестве радиофармацевтического средства. Это обусловлено тем, что аstat, подобно йоду, концентрируется в щитовидной железе. Преимуществом его применения перед йодом является малый период полураспада и локальное воздействие α -частиц и электронов.

Физиологическое воздействие

В качестве микроэлемента **фтор** входит в состав всех организмов. У животных и человека фтор присутствует в костной ткани (у человека — 0,2–1,2%) и, особенно, в дентине и эмали зубов. Кости морских животных богаче фтором по сравнению с костями наземных. В организме среднего человека (массой тела 70 кг) содержится 2,6 г фтора; суточная потребность составляет 2–3 мг и удовлетворяется главным образом за счет питьевой воды. Недостаток фтора приводит к кариесу зубов. Поэтому соединения фтора добавляют в зубные пасты, иногда вводят в состав питьевой воды. Избыток фтора в воде, однако, тоже вреден для здоровья. Он приводит к флюорозу — изменению структуры эмали и костной ткани, деформации костей. ПДК для содержания в воде фторид-ионов составляет 0,7 мг/л. ПДК газообразного фтора в воздухе — 0,03 мг/м³.

Высокие концентрации ионов фтора опасны ввиду их способности к ингибированию ряда ферментативных реакций, а также к связыванию важных в биологическом отношении элементов (P, Ca, Mg и др.), нарушающему их баланс в организме. Органические производные фтора обнаружены только в некоторых растениях (например, в южноафриканском *Dicha petalum cymosum*). Основные из них — производные фторуксусной кислоты, токсичные как для других растений, так и для животных. Биологическая роль изучена недостаточно. Установлена связь обмена

фтора с образованием костной ткани скелета, особенно зубов. Необходимость фтора для растений не доказана.

Отравления фтором возможны у работающих в химической промышленности, при синтезе фторсодержащих соединений и в производстве фосфорных удобрений. Фтор раздражает дыхательные пути, вызывает ожоги кожи. При остром отравлении возникают раздражение слизистых оболочек гортани и бронхов, глаз, слюнотечение, носовые кровотечения; в тяжелых случаях может произойти отек легких, поражение центральной нервной системы и др.; при хроническом — конъюнктивит, бронхит, пневмония, пневмосклероз, флюороз. Характерно поражение кожи типа экземы. Первая помощь: промывание глаз водой, при ожогах кожи — орошение 70%-ным спиртом; при ингаляционном отравлении — вдыхание чистого кислорода. Профилактика: соблюдение правил техники безопасности, ношение специальной одежды, регулярные медицинские осмотры, включение в пищевой рацион кальция и витаминов.

В медицине фторсодержащие препараты служат для лечения гипопаратиреоза, выпускаются в виде таблеток, лечебных пленок, заменителей плазмы крови (поливинилпирролидон), лаков для зубов, некоторые проявляют наркотические свойства. Радиоактивные изотопы фтора применяются в медико-биологических исследованиях. Их успешно применяют для лечения болезней щитовидной железы, хронических форм диабета, бронхиальных и ревматических заболеваний, глаукомы и рака. Они служат защитой от стрептококковых и стафилококковых инфекций.

Хлор — один из биогенных элементов, постоянный компонент тканей растений и животных. Содержание хлора в растениях (много хлора в галофитах) — от тысячных долей процента до целых процентов, у животных — десятые и сотые доли процента. Массовая доля хлора в организме человека составляет 0,15%. Минимальная потребность человека в хлоре составляет около 800 мг в сутки. Младенец получает необходимое количество хлора через молоко матери, в котором содержится 11 ммоль/л хлора. NaCl необходим для выработки в желудке хлороводородной (соляной) кислоты, которая способствует пищеварению и уничтожению болезнетворных бактерий. В настоящее время участие хлора в возникновении отдельных заболеваний у человека изучено недостаточно хорошо, главным образом из-за малого количества исследований. Достаточно сказать, что не разработаны даже рекомендации по норме суточ-

ного потребления хлора. Мышечная ткань человека содержит 0,20–0,52% хлора, костная — 0,09%; кровь — 2,89 г/л. В организме среднего человека (массой тела 70 кг) присутствуют 95 г хлора. Ежедневно с пищей человек получает 3–6 г хлора, что с избытком покрывает потребность в этом элементе. С пищей хлор поступает обычно в избытке в виде хлорида натрия и хлорида калия. Особенно богаты хлором хлеб, мясные и молочные продукты. В организме животных хлор — основное осмотически активное вещество плазмы крови, лимфы, спинномозговой жидкости и некоторых тканей. Он участвует в водно-солевом обмене, способствуя удержанию воды тканями. Регуляция кислотно-щелочного равновесия в тканях осуществляется наряду с другими процессами путем изменения в распределении хлора между кровью и другими тканями. Хлор участвует в энергетическом обмене у растений, активируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование, положительно влияет на поглощение корнями растений кислорода. Хлор необходим для образования кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В состав большинства питательных сред для искусственного культивирования растений хлор не входит. Возможно, что для развития растений достаточны весьма малые концентрации хлора в воде.

Отравления хлором возможны в химической, целлюлозно-бумажной, текстильной, фармацевтической промышленности и др. Хлор раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. К первичным воспалительным изменениям обычно присоединяется вторичная инфекция. Острое отравление развивается почти немедленно. При вдыхании средних и низких концентраций хлора отмечаются стеснение и боль в груди, сухой кашель, учащенное дыхание, резь в глазах, слезотечение, повышение содержания лейкоцитов в крови, температуры тела и т.п. Возможны бронхопневмония, токсический отек легких, депрессивные состояния, судороги. В легких случаях выздоровление наступает через 3–7 сут. Как отдаленные последствия наблюдаются катары верхних дыхательных путей, рецидивирующий бронхит, пневмосклероз и т.д.; возможна активизация туберкулеза легких. При длительном вдыхании небольших концентраций хлора наблюдаются аналогичные, но медленно развивающиеся формы заболеваний. Профилактика отравлений: герметизация производственного оборудования, эффективная вентиляция, при необходимости использование противогаза. Предельно допустимая

концентрация хлора в воздухе производственных помещений составляет 1 мг/м^3 , в воздухе населенных пунктов — $0,03 \text{ мг/м}^3$.

Бром — постоянная составная часть тканей животных и растений. Наземные растения содержат в среднем $7 \cdot 10^{-4}\%$ брома на сырое вещество, животные $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$. В человеческом теле средняя концентрация брома составляет около $3,7 \text{ мг/кг}$. Большая часть его сосредоточена в мозге, печени, крови и почках. Бром найден в различных секретах (слезах, слюне, поте, молоке, желчи). Среди неорганических анионов, входящих в состав крови, бромид-ион занимает пятое место по количеству после хлорида, гидрокарбоната, фосфата и сульфата; его концентрация в плазме крови находится в пределах $20\text{--}150 \text{ мкмоль/л}$. Некоторые животные, грибы и растения (прежде всего бобовые) способны накапливать бром, особенно много его в морских рыбах и водорослях.

Введенные в организм животных и человека бромиды усиливают концентрацию процессов торможения в коре головного мозга, содействуют нормализации состояния нервной системы, пострадавшей от перенапряжения тормозного процесса. Задерживаясь в щитовидной железе, бром вступает в конкурентные отношения с йодом, что влияет на деятельность железы, а в связи с этим — и на состояние обмена веществ.

Вдыхание паров брома при содержании их в воздухе 1 мг/м^3 и более вызывает кашель, насморк, носовое кровотечение, головокружение, головную боль; при более высоких концентрациях — удушье, бронхит, иногда смерть. Предельно допустимые концентрации паров брома в воздухе — 2 мг/м^3 . Жидкий бром действует на кожу, вызывая плохо заживающие ожоги. Работы с бромом следует проводить в вытяжных шкафах. При отравлении парами брома рекомендуется вдыхать аммиак, используя для этой цели его сильно разбавленный раствор в воде или в этаноле. Боль в горле, вызванную вдыханием паров брома, устраняют приемом внутрь горячего молока. Бром, попавший на кожу, смывают большим количеством воды, водным раствором карбоната натрия и снова водой. После высыхания обожженные места смазывают ланолином.

Йод — необходимый для жизни организма элемент. Если в организме человека накапливается в среднем от 20 до 50 мг этого микроэлемента, то в мышцах остается около $10\text{--}25 \text{ мг}$, а в щитовидной железе — $6\text{--}15 \text{ мг}$, причем в последней йод откладывается в митохондриях эпители-

альных клеток и входит в состав веществ, которые впоследствии конденсируются в гормон тироксин. Этот гормон крайне важен, поскольку способен стимулировать процессы обмена веществ в организме.

Некоторые организмы, так называемые концентраторы йода (например, морские водоросли — фукус, ламинария, филлофора), могут накапливать до 1% йода, а губки — до 8,5%.

В человеческий организм йод поступает с едой, водой и с воздухом. Но основным его источником остаются растительные продукты. В 1 кг овощей содержится 20–30 мкг йода, в 1 кг зерна — до 30 мкг, в 1 л молока — примерно 35 мкг, в 1 кг рыбы 100–200 мкг йода. Всасывание микроэлемента происходит в передних отделах тонкого кишечника. Выделяется же он из организма преимущественно через почки (до 70–80%), молочные, слюнные и потовые железы и частично с желчью. В разных регионах содержание йода в суточном рационе человека колеблется в пределах от 20 до 240 мкг (при норме 115–160 мкг), причем суточная потребность в этом элементе составляет около 3 мкг на 1 кг массы и зависит от физиологического состояния организма (в периоды роста, беременности требуется большее количество йода), времени года, температуры (переохлаждение организма увеличивает потребность в микроэlemente), адаптации организма к содержанию йода в среде. Введение в организм йода повышает основной обмен, усиливает окислительные процессы, тонизирует мышцы, стимулирует половую функцию.

Препараты, которые содержат йод, имеют антибактериальные и противогрибковые свойства, противовоспалительное, отвлекающее действие. Применяют йодсодержащие средства внешне для обеззараживания ран или же для подготовки участка тела к проведению хирургического вмешательства. Употребление препаратов йода влияет на обмен веществ, усиливает функцию щитовидной железы. Малые же дозы этого микроэлемента тормозят функцию последней, пагубно действуя на образование тироксина. Поскольку йод влияет на белковый и жировой обмен, он нашел применение в лечении атеросклероза, благодаря свойству снижать содержание холестерина в крови и улучшать реологические характеристики крови. Рентгеноконтрастные вещества, которые содержат йод, используют в диагностических целях, в частности для выполнения рентгеновских снимков.

Длительное применение препаратов йода, причем при повышенной чувствительности к ним, может привести

к возникновению йодизма, который проявляется в виде насморка, крапивницы, отека Квинке, слюно- и слезотечения, угревидных высыпаний (йододерма).

Препараты йода нельзя принимать беременным, при туберкулезе легких, заболеваниях почек, хронической пиодермии, геморрагических диатезах, крапивнице.

Использовать радионуклид **астат** ^{211}At для диагностики заболеваний щитовидной железы более целесообразно, чем радиоактивный нуклид ^{131}I . Астат-211 испускает только альфа-лучи, которые не проникают далеко и не могут затронуть парашитовидную железу. Радиобиологическое действие альфа-частиц астата в 2,8 раза сильнее, чем бета-частиц, излучаемых йодом-131. Найдено надежное средство выведения астата из организма. Роданид-анион (SCN^-) блокирует накопления астата в щитовидной железе, образуя с ним прочный комплекс.

Глава 28

ГРУППА 18

Состав группы 18 Периодической системы элементов — благородные газы — гелий ${}^2\text{He}$, неон ${}^{10}\text{Ne}$, аргон ${}^{18}\text{Ar}$, криптон ${}^{36}\text{Kr}$, ксенон ${}^{54}\text{Xe}$, радон ${}^{86}\text{Rn}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

Каждый благородный газ завершает соответствующий период в Периодической системе и имеет устойчивый, заполненный внешний электронный подуровень ns^2np^6 . Раньше газы, входящие в эту группу, называли инертными. Действительно, такие газы, как гелий и неон, отличаются химической неактивностью (инертностью), проявляющейся при взаимодействии с большинством веществ. Однако их более тяжелые аналоги проявляют значительную химическую активность. Поэтому было рекомендовано указанные газы называть благородными.

При сравнении первых потенциалов ионизации (табл. 28.1) видно, что легче всего оторвать электрон от радона и тяжелее всего — от гелия. Причина этого состоит в значительном межэлектронном отталкивании, наблюдающимся у более тяжелого элемента — радона.

Все благородные газы состоят из одноатомных молекул. При обычных условиях — это газы без цвета и запаха. Их температуры плавления, кипения и растворимость в воде закономерно увеличиваются с увеличением атомного номера.

Таблица 28.1

Некоторые важнейшие свойства благородных газов

Элемент	${}^2\text{He}$	${}^{10}\text{Ne}$	${}^{18}\text{Ar}$	${}^{36}\text{Kr}$	${}^{54}\text{Xe}$	${}^{86}\text{Rn}$
Атомная масса, а.е.м.	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	222,018
Электронная конфигурация	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$

Окончание табл. 28.1

Элемент	${}^2\text{He}$	${}^{10}\text{Ne}$	${}^{18}\text{Ar}$	${}^{36}\text{Kr}$	${}^{54}\text{Xe}$	${}^{86}\text{Rn}$
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Энергия ионизации $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,75
Температура плавления, °С	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Температура кипения, °С	-269	-246	-186	-153	-108	-65
Содержание в атмосфере Земли, об. доли, %	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-20}$

Наличие группы благородных газов было предсказано в 1881 г. Н. Морозовым, человеком исключительного ума, который развивал идеи Д. И. Менделеева. Им было предсказано газообразное состояние благородных газов, безвалентность и преимущественное нахождение в атмосфере Земли.

Открытие *гелия* ${}^2\text{He}$ в 1908 г. началось с 1868 г., когда при наблюдении солнечного затмения два астронома — француз П. Ж. Жансен и англичанин Д. Н. Локьер независимо друг от друга обнаружили в спектре солнечной короны желтую линию (она получила название D_3 -линии), которую нельзя было приписать ни одному из известных в то время элементов. В 1871 г. Локьер объяснил ее происхождение присутствием на Солнце нового элемента. Локьер дал гелию имя, отражающее историю его открытия (от греч. *helios* — солнце). Поскольку Локьер полагал, что обнаруженный элемент — металл, он использовал в латинском названии элемента окончание «-ium» (соответствует русскому окончанию «-ий»), которое обычно употребляется в названии металлов. Таким образом, гелий задолго до своего открытия получил имя, которое окончанием отличает его от названий остальных благородных газов. В 1895 г. англичанин У. Рамзай выделил из природной радиоактивной руды клевеита газ, в спектре которого присутствовала та же D_3 -линия. Ранее, в 1881 г. итальянский ученый Пальмиери сообщил об открытии гелия в вулканических газах, однако это сообщение осталось без внимания.

Неон ${}^{10}\text{Ne}$ открыли в 1898 г. английские ученые У. Рамзай и М. Трэверс при спектральном исследовании остатков медленно испаряющегося сжиженного воздуха. Название

происходит от греч. *neos* — новый и свидетельствует о радости исследователей, обнаруживших в воздухе указанный элемент (существует легенда, согласно которой название новому элементу дал двенадцатилетний сын У. Рамзая: увидев необычное ярко-красное излучение, испускаемое веществом в трубке для проведения спектрального анализа, он радостно закричал: «Новый! Новый!»).

В 1785 г. английский ученый Г. Кавендиш обнаружил в воздухе новый химически устойчивый газ, но не смог выяснить его природу. **Аргон** $^{18}_{18}\text{Ar}$ был открыт в 1894 г. лордом Д. Рэлеем и У. Рамзаем. Из-за своей удивительной химической инертности новый газ и получил свое название «аргон» (от греч. *argos* — неактивный).

Криптон $^{36}_{36}\text{Kr}$ открыли в 1898 г. английские ученые У. Рамзай и М. Траверс при исследовании жидкого воздуха (его название произведено от греч. *kryptos* — скрытый).

Ксенон $^{54}_{54}\text{Xe}$ был открыт английскими учеными У. Рамзаем и М. Траверсом в 1898 г. методом спектрального анализа как примесь к криптону (его название происходит от греч. *xenos* — чужой).

Радон $^{86}_{86}\text{Rn}$ открывали неоднократно. Хронологически первой была работа Резерфорда и Оуэнса, выполненная в Канаде в 1898 г. по получению изотопов радиоактивного элемента Z 86. Но в 1908 г. У. Рамзай и Грэй были первыми исследователями радона как химического элемента и установили его свойства (название «*радон*» происходит от лат. *radon* — истечение). Химические свойства благородных газов начали подробно изучаться только с 1925 г. Был зафиксирован одноатомный катион и позже двухатомные катионы благородных газов. Вследствие низкой полярности у благородных газов очень низкие температуры кипения и плавления. Ионизированные ионы HeH^+ и He_2^+ , а также другие в обычных условиях неустойчивы, принимая по одному электрону, они распадаются до инертного газа.

В структуре HeH^+ порядок связей 1. Катион HeH^+ получен как короткоживущее соединение в газовой фазе в масс-спектрометре при электронном ударе и разрядении до 10^{-4} мм рт. ст. Установлено образование катиона He_2^+ , который был позже обнаружен в космосе. Удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к порядку связи 0,5.

Первые синтезировал химическое соединение ксенона гексафтороплатинат ксенона $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_n$, где $1 < n < 2$, канадский химик Н. Бартлетт в 1962 г., обратив внимание на сход-

ство первых потенциалов ионизации кислорода (12,06 эВ) и ксенона (12,13 эВ). Н. Бартлетом было получено соединение $O_2^+ [PtF_6]^-$ при комнатной температуре действием газообразного гексафторида платины на кислород. Затем в тех же условиях в реакции газообразного ксенона с тем же газообразным гексафторидом платины синтезировано соединение $Xe[PtF_6]$ — твердое вещество желто-оранжевого цвета. Он исходил из того, что электрон можно оторвать не только от кислорода, но и от атома инертного газа ксенона. В XX в. в ряде лабораторий наблюдали в электрическом разряде образование нестабильных ионизированных молекул благородных газов, которые распадались вне разряда. Вслед за успешной работой Н. Бартлета были синтезированы многочисленные производные криптона и ксенона. Миф об инертности газов группы 18 был развеян.

Известно, что гелий, радон и почти весь аргон, а может быть, и неон имеют радиогенное происхождение, т.е. являются продуктами радиоактивного распада.

Источниками получения благородных газов являются воздух, природные газы и горные породы. Их выделяют в основном фракционной перегонкой воздуха (кроме гелия и радона). Источником радона служат препараты радия и урана.

Основные типы соединений элементов группы 18

Простые вещества — газы, растворимость которых в воде увеличивается от He к Rn.

Клатраты — $\Delta \cdot nH_2O$ образуются у Ne — Rn. Устойчивость клатратов растет сверху вниз по группе, они разрушаются при растворении.

Оксиды — ΔO_3 у ксенона оксид взрывается даже при прикосновении.

Гидраты оксидов — $H_2\Delta O_3$, $H_4\Delta O_6$ — гидроксиды и соли у ксенона; сильные окислители.

Фториды — ΔF_2 , ΔF_4 , ΔF_6 — у криптона и ксенона, сильные окислители.

Ософториды — ΔOF_2 , ΔO_2F_2 — быстро гидролизующиеся жидкости.

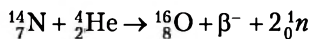
Комплексные соединения — $[\Delta MeF_6]_n$, $[\Delta F_n][MeF_n]$ и другие — только у ксенона.

Гелий

Простое вещество гелий — нетоксично, не имеет цвета, запаха и вкуса. При нормальных условиях представляет

с собой одноатомный газ. Его точка кипения (4,216 К) — наименьшая среди всех простых веществ. Твердый гелий получен лишь при давлении выше 25 атмосфер — при атмосферном давлении он не переходит в твердую фазу при крайне близких к абсолютному нулю температурах. Природный гелий состоит из двух стабильных изотопов: нуклида ${}^4\text{He}$ (изотопная распространенность — 99,99986%) и гораздо более редкого нуклида ${}^3\text{He}$ (0,00014%. Содержание гелия-3 в разных природных источниках может варьироваться в довольно широких пределах).

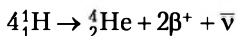
Гелий — редкий и рассеянный газ. На 1 кг земного материала приходится 0,003 мг гелия, а содержание его в воздухе составляет 0,00052% об. По легкости этот одноатомный газ уступает только водороду. Воздух в 7,25 раза тяжелее гелия. Гелий как инертный газ не растворим ни в каких жидкостях. Жидкий гелий (-272°C при $2,5 \cdot 10^6$ Па) заметно не растворяет ни одно вещество. Он обладает по сравнению с другими благородными газами наибольшей энергией ионизации атома (24,59 эВ), особой устойчивостью $1s^2$ -двухэлектронной структуры атома и насыщенностью внутриядерной оболочки: в ядре два протона и два нейтрона. Чтобы «оголить» ядро гелия нужно затратить рекордно большую энергию — 78,61 эВ. В ядре гелия насыщены протонная и нейтронная оболочки. Электронный дублет вокруг ядра тоже насыщенный. Отсюда объяснима высокая химическая пассивность атомов гелия. Ядро атома гелия называют α -частицей, роль которой огромна в истории ядерной физики. α -Частицы — чрезвычайно устойчивы, обладают большой энергией. Изучение рассеяния α -частиц привело Э. Резерфорда к открытию атомного ядра. При бомбардировке α -частицами атомов азота последний впервые был превращен в другой элемент — кислород:



В земных условиях насчитывают 29 изотопов гелия. На Земле гелий образуется при радиоактивном распаде урана-238, урана-235, тория и элементов, стоящих в ряду ${}^{93}\text{Nr} - {}^{101}\text{Md}$ (нептуниевый ряд). Некоторые минералы: магнетит, апатит, циркон и др. — прочно удерживают заключенный в них гелий, который испаряется со временем при разрушении и выветривании пород. Часть гелия, возникшего при α -распаде и просачивающегося сквозь породы земной коры, захватывается природным газом, в котором концентрация гелия может достигать 7% об.

Гелий добывается из природного газа процессом низкотемпературного разделения — так называемой фракционной перегонкой. При глубоком охлаждении конденсируются все компоненты природного газа, а газообразный гелий отделяют с чистотой 99,995%. В России в настоящее время гелий извлекается на гелиевом заводе в г. Оренбурге из газа с низким содержанием гелия (до 0,055% об.). Поэтому российский гелий имеет высокую себестоимость. Актуальной проблемой является освоение и комплексная переработка природных газов крупных месторождений Восточной Сибири с высоким содержанием гелия (от 0,15 до 1%), что позволит намного снизить его себестоимость.

По современным подсчетам, 76% космической массы приходится на водород и 23% — на гелий. На все остальные элементы остается только 1%. Эти два элемента H_2 и He преобладают во Вселенной. Источником солнечной и звездной энергии являются термоядерные реакции либо протонов, либо атомов водорода, например, с высвобождением β^+ -позитрона и антинейтрино $\bar{\nu}$:



Выдающийся российский химик А. Ф. Капустинский называл элементами первичной материи — протоэлементами — водород и гелий.

Гелий — наименее химически активный элемент. Многие соединения гелия существуют только в газовой фазе в виде так называемых эксимерных молекул, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Гелий образует двухатомные молекулы He_2 , фторид HeF, хлорид HeCl (эксимерные молекулы образуются при действии электрического разряда или УФ излучения на смесь газообразных гелия и фтора, а также хлора).

Практическое применение гелия

Уникальные свойства гелия широко используются в промышленности: в металлургии — в качестве защитного инертного газа для выплавки чистых металлов; в пищевой промышленности — как пищевая добавка E939 в качестве пропеллента и упаковочного газа. Гелий используется в качестве хладагента для получения сверхнизких температур (в частности, для перевода металлов в сверхпроводящее состояние); наполнения воздухоплавательных судов (дирижабли); в дыхательных смесях для глубоководного погружения (баллон для дайвинга); для надувания воз-

душных шариков и метеорологических зондов; заполнения газоразрядных трубок; в качестве теплоносителя в некоторых типах ядерных реакторов; носителя в газовой хроматографии; для поиска утечек в трубопроводах и котлах (гелиевый течеискатель); как компонент рабочего тела в гелий-неоновых лазерах. Нуклид ^3Ne активно используется в технике нейтронного рассеяния в качестве поляризатора и наполнителя для позиционно-чувствительных нейтронных детекторов и др.

Главными препятствиями к практическому применению гелия остаются его рассеянность и высокая стоимость элемента.

Неон

Неон — легкий газ, легче воздуха в 1,44 раза, легче аргона почти в 2 раза, но тяжелее гелия в 5 раз. По химическим свойствам неон близок гелию. Растворимость его в 100 г воды составляет всего 1,75 см³ или 1,56 мг.

Получают неон совместно с гелием в процессе сжижения и разделения воздуха. При температуре жидкого водорода ниже -259°C из смеси гелия и неона выпадают кристаллы чистого неона, а газообразный гелий отгоняют (конденсационный способ разделения смеси газов или метод вымораживания). Кроме этого существует адсорбционный метод разделения этих двух газов, поскольку неон активнее сорбируется активированным углем при охлаждении адсорбентов жидким азотом.

Природный неон состоит из трех стабильных изотопов: ^{20}Ne (90,92% об.), ^{21}Ne (0,257%) и ^{22}Ne (8,82%). При сильном возбуждении атомов неон образует молекулярные ионы Ne_2^+ . В сравнении с гелием неон более поляризуем и легче образует межмолекулярную связь. В химическом отношении неон инертен, не образует валентных соединений, поскольку обладает очень высоким потенциалом ионизации (21,57 эВ). Содержание неона в атмосфере — $1,82 \cdot 10^{-3}\%$ по объему, в земной коре $7 \cdot 10^{-5}$ г/т; запасы неона оцениваются в $7,8 \cdot 10^{14}$ м³.

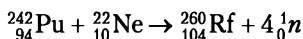
В космосе неона значительно больше, чем на Земле. Он занимает пятое-шестое место по распространенности во Вселенной (в метеоритах и горячих звездах, в красных гигантах, туманностях, в атмосфере Юпитера, Сатурна, Урана, Нептуна). Причина предпочтительного происхождения земного нуклида ^{20}Ne остается невыясненной. В минералах содержание нуклида неона ^{20}Ne значительно больше.

Внешняя электронная оболочка атома неона содержит восемь электронов и очень устойчива; химические соединения неона еще не синтезированы. Неон образует с водой соединения включения (клатрат) состава $\text{Ne} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известны содержащие неон так называемые эксимерные молекулы Ne_2 и NeF .

Практическое применение неона

При температуре жидкого неона хранят ракетное топливо. В жидком неоне замораживают свободные радикалы, имитируют условия космического пространства в термобарокамерах, консервируют живые ткани, получают фториды кислорода: O_2F_2 , O_3F_2 и O_4F_2 . Океанавты и водолазы, люди, работающие при повышенном давлении, дышат в дезазотном воздухе с неоново-гелиевой смесью, что предотвращает азотную эмболию и азотный наркоз. В медицине используют неоно-гелиевый воздух (компоненты вместо азота) для восстановления больных с расстройством дыхательной системы.

Неоном наполняют электролампы, чтобы понизить энергию зажигания, если его нельзя заменить более дешевым аргоном. Лампы, светящие оранжево-красным светом, видны на далекое расстояние, что делает их пригодными в качестве сигнальных в приборах различного назначения. Неоновые лампы применяют в маломощных генераторах колебаний, осциллографах, выпрямителях. Неон и другие благородные газы заполняют фотоэлементы, применяются в электронно-вычислительных машинах, заменяя полупроводники. С помощью нуклида неона был открыт нуклид химического трансуранового элемента — резерфордий $_{104}\text{Rf}$ (синтезирован в циклотроне) согласно схеме

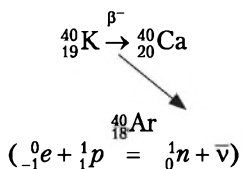


Было получено около 150 ядер нового элемента резерфордия за 1000 ч работы циклотрона с периодом полураспада этого элемента $0,7 \pm 0,05$ с.

Аргон

Химическая нереакционность аргона и одноатомность объясняются предельной насыщенностью его электронных оболочек. Природный аргон состоит из трех стабильных изотопов: ^{36}Ar (0,337%), ^{38}Ar (0,063%) и ^{40}Ar (99,600%). На Земле аргона намного больше, чем других элементов его

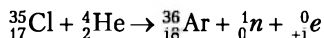
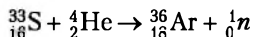
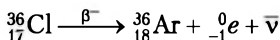
группы вместе взятых. Аргона в 14 раз больше, чем гелия, и в 57 раз больше, чем неона. В земной коре его содержание составляет $1,2 \cdot 10^{-4}\%$, в морской воде — $0,45 \cdot 10^{-4}\%$. Аргон — третий по содержанию после азота и кислорода компонент воздуха, его среднестатистическое содержание в атмосфере земли составляет 0,934% по объему (1,292% по массе). В 100 мл воды при 20°C растворяется 3,3 мл аргона, в некоторых органических растворителях аргон растворяется значительно лучше, чем в воде. В атмосфере содержится 1,286% самого тяжелого нуклида аргона-40. Еще больше аргона содержит земная кора, поскольку он ведет свое происхождение от радиоактивного нуклида $^{40}_{19}\text{K}$, имеющего мощное излучение, а калий — один из самых распространенных элементов планеты Земля. Аргон содержится в изверженных породах. Схематично ниже представлен распад нуклида калия. Процесс излучения двойкий: либо происходит β^- -распад до кальция-40, либо осуществляется захват электрона с ближайшей к ядру К-орбиты (К-захват), в котором, соединяясь с протоном ядра, образуются нейтрон и нейтрино ($\bar{\nu}$). Атомный номер при этом уменьшается на единицу, а масса ядра остается прежней. Так образуется тяжелый нуклид аргона реликтового происхождения:



Соотношение количества имеющихся изотопов ^{40}Ar : ^{40}K и ^{40}Ar : Ar^{36} в горных породах позволило разработать способ оценки абсолютного возраста минералов. Чем более это соотношение, тем больше их возраст. Аргонный метод определения возраста образцов пород считается наиболее надежным.

В природном аргоне более других содержится тяжелый нуклид ^{40}Ar . Этим объясняется аномалия его положения в Периодической системе элементов, построенной Д. И. Менделеевым по принципу возрастания атомных весов — аргон поставлен в клетку перед калием: $^{39,948}_{18}\text{Ar}$, $^{39,102}_{19}\text{K}$, хотя его атомная масса больше. Положение элементов в Периодической системе подтвердило установление зарядов их ядер.

Происхождение легких изотопов аргона возможно за счет в настоящее время протекающих в природе ядерных реакций:



Получение аргона

Неисчерпаемым источником аргона считают земную атмосферу. Аргон получают как побочный продукт при двухкратной ректификации сжиженного воздуха после выделения из него кислорода и азота. При температуре $-185,9^\circ\text{C}$ аргон конденсируется, при $-189,4^\circ\text{C}$ — кристаллизуется. Полученный таким образом аргон имеет чистоту 99,99%. Хранят и транспортируют аргон в баллонах емкостью 40 л при давлении 1,5 МПа, а в меньших количествах — в сосудах Дьюара.

Химические свойства аргона

Химические свойства аргона начали изучаться после обнаружения гидрофторида аргона, который существует при очень низкой температуре. Аргон образует так называемые эксимерные молекулы, т.е. молекулы, у которых устойчивы возбужденные электронные состояния и неустойчиво основное состояние. Есть предположение считать, что исключительно нестойкое соединение $\text{Hg} - \text{Ar}$, образующееся в электрическом разряде, — это подлинно химическое (валентное) соединение. Не исключено, что будут получены другие валентные соединения аргона со фтором и кислородом, которые тоже должны быть крайне неустойчивыми. Например, при электрическом возбуждении смеси аргона и хлора возможна газофазная реакция с образованием ArCl . Также со многими веществами, между молекулами которых действуют водородные связи (водой, фенолом, гидрохиноном и др.), аргон образует соединения включения (клатраты), где атом аргона, как своего рода «гость», находится в полости, образованной в кристаллической решетке молекулами «вещества-хозяина». Известен гидрат аргона постоянного состава $\text{Ar} \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (0°C , 105 атм). По структуре он схож с гексагидратом сульфоксида(IV) $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где молекулы SO_2 внедрены в пустоты структуры льда. При понижении температуры до -40°C аргон интенсивно

вытесняет SO_2 из этого клатратного соединения более чем на 97%. Синтезированы клатраты аргона и 1,4-гидрохинона (пара- $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$) при 10 атм, где молекулы аргона удерживают вандерваальсовы силы. Клатраты разрушаются при плавлении или растворении. Их используют для хранения благородных газов, в том числе аргона.

Соединение $\text{Cu}(\text{Ar})\text{O}$ получено из соединения урана с углеродом и кислородом CuO . Считают вероятным существование соединений со связями $\text{Ar} - \text{Si}$ и $\text{Ar} - \text{C}$: FArSiF_3 и FArCCH .

Практическое применение аргона

Радионуклиды аргона ^{37}Ar и ^{41}Ar используют в качестве радиоактивных индикаторов (меток) в медицине и фармакологии, при исследовании газовых потоков, при работе систем вентиляции и в других направлениях.

Большинство ламп накаливания заполняют смесью аргона (86%) и азота (14%). Добавка аргона в азот увеличила светоотдачу ламп. Значительная плотность аргона позволяет уменьшить теплопроводность и теплоотдачу. Вольфрам нитей накала в лампах стал испаряться медленней, что увеличило длительность службы электроламп. Аргон применяют в производстве люминисцентных ламп для лучшей передачи тока и предохранения катодов от разрушения.

Аргон используется в аргонных лазерах. В пищевой промышленности он зарегистрирован в качестве пищевой добавки E938, применяется также в качестве пропеллента и упаковочного газа.

В среде аргона ведут технологические процессы, в которых должен быть исключен контакт металла с кислородом, с влагой воздуха и оксидом углерода(IV). В аргонной среде обрабатывают металлы: титан, тантал, ниобий, бериллий, цирконий, гафний, вольфрам, уран, плутоний и щелочные металлы.

В атмосфере аргона выращивают монокристаллы полупроводников, сегнетоэлектриков. Его применяют в производстве твердосплавных конструкций, что предохраняет от образования оксидных, нитридных и иных пленок. Продувкой аргона через жидкую сталь из нее удаляют газовые включения.

Криптон

Содержание химического элемента криптона в земной атмосфере составляет $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе и очень медленно

увеличивается. Природный криптон состоит из шести стабильных изотопов: ^{78}Kr (0,354% по объему), ^{80}Kr (2,27%), ^{82}Kr (11,56%), ^{83}Kr (11,55%), ^{84}Kr (56,90%) и ^{86}Kr (17,37%). Искусственно получены еще 17 радиоактивных изотопов, которые используют в качестве генераторов и индикаторов излучения. Содержание криптона в атмосфере составляет $1,14 \cdot 10^{-4}\%$ по объему; запасы в атмосфере оцениваются в $5,3 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$. В газах урансодержащих минералов находится 2,5–3,0% по массе криптона, в облученном топливе ядерных реакторов — до 0,04%. В космосе на $6 \cdot 10^7$ атомов Не приходится 1 атом криптона.

Среди известных природных ядерных процессов радиоактивный распад урана и тория за время существования планеты Земля мог образовать определенное, но небольшое количество криптона. Земной криптон мог возникнуть при распаде трансурановых элементов и из элементов, прежде существовавших на Земле, поскольку обнаружены в микроколичествах в земных минералах плутоний и нептуний. Установлено, что многие изотопы актинидов, созданные ныне в лабораториях, при радиоактивном распаде активно образуют криптон. Своим происхождением он связан с космическими процессами, которые протекали при создании планеты Земля, и как тяжелый и легко конденсирующийся газ (массовое число — 83,8; почти в 2,9 раза тяжелее воздуха и в 2,14 раза тяжелее воды) его сохранила планета Земля. Содержание криптона в атмосфере очень медленно (даже в масштабах геологических эпох) нарастает: криптон «выдыхают» некоторые минералы.

Получение криптона

Криптон получают из воздуха. Для получения 1 л криптона перерабатывают путем ректификации более 1 млн л. сжиженного воздуха, что позволяют масштабы производства кислорода и азота. Криптон выделяют из кислородной фракции воздуха, выжигая углеводородные включения и проводя отделение криптона от ксенона путем адсорбции на активированном угле. Полученный криптон имеет чистоту не менее 97%.

Физические свойства

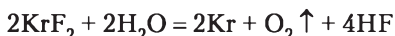
Криптон становится жидкостью при температуре $-153,9^\circ\text{C}$ и твердеет при $-156,6^\circ\text{C}$. Небольшой интервал между этими температурами характерен для благородных газов, что, по-видимому, определено слабыми силами взаимодействия октетов их электронов. В твердом состоянии

криптон обладает кубической решеткой. Криптон хорошо растворим в воде, проявляет слабое наркотическое действие на организм человека. В 100 мл воды при 20°C растворяется 5,4 мл Кг.

Химические свойства криптона

Криптон образует клатратные соединения (соединения включения) с H_2O , H_2S , SO_2 , галогеноводородами, с фенолом, толуолом и другими органическими веществами, например $\text{Kг} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kг} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и др. Клатраты криптона устойчивы при комнатной температуре даже под давлением 0,2—0,4 МПа. В клатратных соединениях нет валентных связей, связь межмолекулярная за счет сил Ван-дер-Ваальса.

После синтеза в 1961 г. фторида ксенона было установлено, что и криптон способен вступать в химические реакции. В частности, при взаимодействии криптона и фтора (например, в электрическом разряде) можно получить ди- и тетрафториды KгF_2 или KгF_4 , устойчивые только при пониженной температуре. Во фторидах криптона химическая связь, по-видимому, возникает, если электроны атома криптона переходят с p -орбитали на вакантную d -орбиталь, что ведет к образованию гибридной pd -орбитали и в итоге к возникновению ковалентных связей со фтором. Дифторид криптона хранят при температуре сухого льда (-78°C). Его бесцветные кристаллы проявляют свойства сильного окислителя, вытесняя хлор из хлороводородной (соляной) кислоты и кислород из воды:



С помощью дифторида криптона получены соединения криптона с переходными металлами общей формулы KгFMeF_6 , а также соединения мышьяка $\text{Kг}_2\text{F}_3 \cdot \text{AsF}_6$ и сурьмы $\text{Kг}_2\text{F}_3 \cdot \text{SbF}_6$. Действием раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на KгF_4 получен криптонат бария BaKгO_4 . Применяя дифторид криптона как сильный окислитель, был получен пентафторид золота AuF_5 , гептафторид брома BrF_7 и некоторые другие уникальные неорганические соединения.

Практическое применение криптона

Криптон в газообразной форме преимущественно используется для эксимерных лазеров, в производстве ламп различного назначения, для изоляции окон и в научно-исследовательских лабораторных исследованиях.

Главным потребителем криптона является производство грибовидных электроламп, которые вытесняют пустотные и азотонаполненные лампы. В тяжелом и более плотном криптоне замедляется распыление вольфрамовой накаливающей нити, что увеличивает долговечность и стабильность свечения. При этом увеличивается доля видимого излучения и уменьшается теплоизлучение, срок службы ламп значительно увеличивается (в 1,5–2 раза), уменьшается объем колбы. Криптон используется в газосветных рекламных трубках (голубое свечение с розоватым оттенком). Яркое свечение криптоновых ламп необходимо при киносъемках, в телестудиях, в ряде производств лакокрасочной и текстильной промышленности. Появились так называемые атомные лампы, в основном в рудниках и на железных дорогах, несущие функции предупредительных знаков и не нуждающиеся в электропитании, работающие на радиоизотопах криптона, например, нуклиде ^{85}Kr . Свет такой лампы виден на расстоянии до 500 м.

В 1960 г. заключено Международное соглашение, определяющее длину метра как $1650763,73$ длины волны оранжевой линии спектра нуклида $^{86}_{36}\text{Kr}$.

Ксенон

Ксенон оказался не инертным. Он вступает в химические реакции, образуя устойчивые соединения.

В промышленности ксенон получают как побочный продукт разделения воздуха на кислород и азот. После такого разделения, которое обычно проводится методом ректификации, получившийся жидкий кислород содержит небольшие количества криптона и ксенона. Дальнейшая ректификация обогащает жидкий кислород до содержания 0,1–0,2% криптоноксеноновой смеси, которая отделяется адсорбированием на силикагеле или дистилляцией. Ксенонокриптоновый концентрат может быть разделен дистилляцией на криптон и ксенон.

Из-за своей малой распространенности ксенон гораздо дороже более легких благородных газов. Для получения 1 м^3 ксенона нужно переработать 10 млн м^3 воздуха. В 1 м^3 воздуха содержится 0,08 мл ксенона. Таким образом, ксенон является редчайшим газом земной атмосферы, его содержание в воздухе $8,6 \cdot 10^{-5}\%$ по объему. Общие запасы ксенона в атмосфере $1,6 \cdot 10^{11} \text{ м}^3$. Малораспространен ксенон и в космосе (на $7,7 \cdot 10^8$ атомов He приходится 1 атом

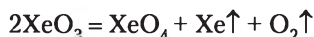
ксенона). Ксенон содержится в газовых включениях уран-содержащих минералов (до 20% по массе) и в облученном топливе ядерных реакторов.

Природный ксенон состоит из девяти изотопов с массовыми числами 124, 126, 128–132, 134 и 136 а.е.м., среди которых преобладают: ^{129}Xe (26,44%), ^{131}Xe (21,18%) и ^{132}Xe (26,89%). Следы ксенона обнаружены при спонтанном делении урана (до 19% общей суммы «осколков»). Радиоактивные изотопы ксенона имеют массовые числа от 121 до 144 а.е.м. с периодом полураспада от секунды (^{144}Xe) до почти двух недель (^{127}Xe). В 100 мл воды при 20°C растворяется 9,7 мл Xe.

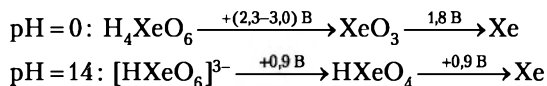
Свойства ксенона

При взаимодействии ксенона со льдом под давлением получен аналогично радону гексагидрат ксенона $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Под давлением при кристаллизации фенола выделено другое клатратное соединение с фенолом $\text{Xe} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Клатратные соединения являются соединениями включения, в них нет химической связи. Молекулы внедряются в уже существующие полости и даже в кристаллическую решетку того или иного вещества. Размеры пустот должны совпадать с размерами внедряемых атомов или молекул.

Получены и охарактеризованы триоксид ксенона XeO_3 в виде бесцветных кристаллов и тетраоксид XeO_4 в виде газа как чрезвычайно взрывчатые вещества. При 0°C протекает диспропорционирование:



При взаимодействии с водой тетраоксида ксенона, где ксенон в степени окисления +8, образуется сильная *перксеноновая* (гексаоксоксеноновая) *кислота* H_4XeO_6 , которую не смогли выделить в индивидуальном состоянии, но получили соли — *перксенаты* щелочных металлов. Только соли калия, рубидия и цезия оказались растворимыми в воде. Кислородные производные ксенона(VIII) проявляют высокую окислительную активность, переводя Mn^{2+} в Mn^{7+} и I^{5+} в I^{7+} , что подтверждают *диаграммы Латимера*:

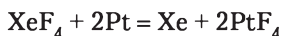
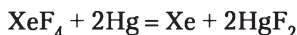


Газообразный ксенон вступает в реакцию с гексафторидом платины PtF_6 с образованием гексафторплатината ксе-

нона XePtF_6 . При нагревании в вакууме гексафторплатинат ксенона возгоняется без разложения, в воде гидролизуется с выделением ксенона:

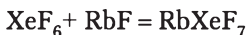


В дальнейшем выяснилось, что ксенон образует с гексафторидом платины два соединения: XePtF_6 и $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_2$, которые при гидролизе дают вышеприведенные в правой части уравнения вещества. При нагревании ксенона со фтором (1 : 5) в никелевом сосуде (никель наиболее устойчив к воздействию фтора) весь ксенон прореагировал с образованием кристаллов XeF_4 . Тетрафторид ксенона фторирует ртуть и платину:



В результате гидролиза XeF_4 образуется неустойчивый оксид(VI) ксенона XeO_3 , разлагающийся на воздухе со взрывом. В оценке по тротиловому эквиваленту XeO_3 , является сильно бризантным (взрывчатым) веществом.

Получены ди- и гексафториды ксенона (XeF_2 , XeF_6). Последний взрывчат и распадается со взрывом. Очень чистый XeF_2 можно синтезировать, облучая смесь ксенона и фтора в соотношении 1 : 1 ультрафиолетовыми лучами в диапазоне длин волн 250—350 нм. Фтор при этом гомолитически расщепляется на атомы, процесс галогенирования ксенона типично радикальный. Гексафторид ксенона получают в жестких условиях: 700°C и 20 МПа при соотношении ксенон/фтор от 1 : 4 до 1 : 20. Последний чрезвычайно активен, легко реагирует со фторидами щелочных металлов, кроме LiF:



Полученная соль рубидия при 50°C разлагается до XeF_6 и RbXeF_8 .

Позже был получен оксид ксенона XeO_4 и оксифториды, в которых ксенон восьмивалентен, что полностью коррелируется с его восьмизлектронной оболочкой и восемнадцатой группой Периодической системы.

С озоном O_3 в щелочной среде триоксид ксенона XeO_3 образует натриевую соль Na_4XeO_6 , в которой ксенон имеет высшую степень окисления +8. Перксенонат натрия

Na_4XeO_6 выделяется из водных растворов в виде шестиводной соли (гексагидрата) $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Если ее обработать водными растворами нитратов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 , либо уранилом VO_2^{2+} , то получают соответствующие перксенонаты свинца, серебра и уранила. Перксенонат-анион является самым сильным из окислителей. Очень сильный окислитель перхлорат ксенона $\text{Xe}(\text{ClO}_4)_2$, в котором ксенон является катионом. Это самый сильный окислитель из всех известных перхлоратов.

При взаимодействии Na_4XeO_8 с водным раствором H_2SO_4 на холоду получается тетраоксид $\text{XeO}_4(\text{VIII})$. С помощью дифторида ксенона (XeF_2) получены перброматы состава MeBrO_4 , где Me — одновалентный металл и семивалентный бром.

Практическое применение ксенона

Несмотря на высокую стоимость, в ряде случаев ксенон незаменим. Его используют для наполнения ламп накаливания, мощных газоразрядных и импульсных источников света (высокая атомная масса газа в колбах ламп препятствует испарению вольфрама с поверхности нити накаливания). Радиоактивные изотопы (^{127}Xe , ^{133}Xe , ^{137}Xe и др.) применяют в качестве источников излучения в радиографии и для диагностики в медицине, для обнаружения течи в вакуумных установках. Фториды ксенона используют для пассивации металлов. Ксенон как в чистом виде, так и с небольшой добавкой паров цезия-133 является высокоэффективным рабочим телом для электрореактивных (главным образом ионных и плазменных) двигателей космических аппаратов.

С конца XX в. ксенон стал применяться как средство для общего наркоза (достаточно дорогой, но абсолютно нетоксичный, не вызывающий химических последствий, как инертный газ). Первые диссертации о технике ксенонового наркоза в России были выполнены в 1993 г. В качестве лечебного наркоза он эффективно применяется для снятия острых абстинентных состояний (абстинентный синдром) и лечения наркомании, а также психических и соматических расстройств.

Жидкий ксенон иногда используется как рабочая среда лазеров. Фториды и оксиды ксенона предложены в качестве мощнейших окислителей ракетного топлива и в качестве компонентов газовых смесей для лазеров. В нуклиде ксенона-129 возможно поляризовать значительную часть

ядерных спинов для создания состояния с сонаправленными спинами, называемого гиперполяризацией.

Радон

Радон в нормальных условиях бесцветный инертный газ; радиоактивен, может представлять опасность для здоровья и жизни. При комнатной температуре является одним из самых тяжелых газов.

Радон входит в состав радиоактивных рядов изотопов: ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Ядра радона постоянно возникают в природе при радиоактивном распаде «материнских» ядер. Равновесное содержание радона в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-16}\%$ по массе. Ввиду химической инертности радон относительно легко покидает кристаллическую решетку «родительского» минерала и попадает в подземные воды, природные газы и воздух. В атмосферном воздухе количество радона измеряется величинами порядка $5 \cdot 10^{-18} \%$ по объему.

Концентрация радона в воздухе зависит в первую очередь от геологической обстановки. Граниты, в которых много урана, являются активными источниками радона. В то же время над поверхностью морей радона мало. Во время дождя микротрещины, по которым радон поступает из почвы, заполняются водой; снежный покров препятствует доступу радона в воздух. Перед землетрясениями наблюдалось повышение концентрации радона в воздухе, вероятно, благодаря более активному обмену воздуха в грунте ввиду возрастания микросейсмической активности.

Известны 19 изотопов радона с массовыми числами: 204 и от 206 до 224 а.е.м. Из них искусственным путем получены 16 изотопов. Наиболее стабильный радионуклид ^{222}Rn имеет период полураспада 3,8 сут. Радон — самый редкий и дорогой газ из всех существующих на Земле газов. Если какую-либо соль радия растворить в воде или нагреть в безвоздушном пространстве, то из нее выделяется радиоактивный газ, выбрасывающий α -частицы и теряющий свою радиоактивность. Поэтому радон называли эманацией радия. При -62°C и атмосферном давлении радон сгущается. При -71°C эта жидкость застывает в непрозрачную массу, что связано с оседанием продуктов распада. В 1900 г. Э. Резерфорд для опытов имел в своем распоряжении 0,14 г радия и получил $0,082 \text{ мм}^3$ радона. Другие изотопы радона получали Рамзай и Содди, Дорн, Дебьерн независимо

друг от друга в период 1900–1904 гг., работая со столь же малым количеством веществ, наблюдая под микроскопом эманацию радия в тончайших капиллярных трубочках диаметром 0,1–0,2 мм. Для взвешивания использовались кварцевые весы с точностью $1/500\,000$ мг без разновесов, взвешивая примерно $0,1\text{ мм}^3$ радона с помощью запаянного стеклянного шарика, содержащего воздух. На основании этих исследований и высокого экспериментального мастерства было рассчитано массовое число радона, равное 223 а.е.м. В настоящее время по табличным данным оно равно 222,0176 а.е.м. с учетом изотопного содержания этого одноатомного газа. Выяснилось, что основную массу элемента радона составляет долгоживущий радионуклид с массовым числом 222 а.е.м.

Растворимость радона в воде — 460 мл/л. В органических растворителях, в жировой ткани человека его растворимость в десятки раз больше, чем в воде. Газ хорошо просачивается сквозь полимерные пленки. Легко адсорбируется активированным углем и силикагелем.

Собственная радиоактивность радона вызывает его флюоресценцию. Газообразный и жидкий радон флюоресцирует голубым светом. У твердого радона при охлаждении до минусовых азотных температур цвет флюоресценции становится сначала желтым, затем красно-оранжевым.

Соединения радона

Радон образует клатраты, которые хотя и имеют постоянный состав, но химических связей с участием атомов радона в них нет. Известны гидраты $\text{Rn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, аддукты со спиртами, например $\text{Rn} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, и другие соединения включения. Истинные химические соединения радона были получены после синтеза первых фторидов ксенона. Так, со фтором радон при высоких температурах образует соединения состава RnF_n , где $n = 4, 6, 2$. Так, дифторид радона RnF_2 является белым нелетучим кристаллическим веществом. Фториды радона могут быть получены также под действием фторирующих реагентов (например, фторидов галогенов). Они восстанавливаются водородом при 500°C :



При гидролизе тетрафторида RnF_4 и гексафторида RnF_6 образуется оксид радона RnO_3 . Получены также соединения с катионом RnF^+ .

Физиологическая активность радона

Радоновые ванны применяются в физиотерапии и курортологии; в ультрамикродозах радон оказывает положительное воздействие на многие функциональные системы человеческого организма. α -Излучение при этом задерживается водой, а налет продуктов распада радона на кожу продолжает воздействовать длительное время. Радонотерапия требует очень точной дозировки при соответствующем контроле. Для этого используют природные и искусственно приготовленные воды с помощью солей радия.

Точные приборы могут определять содержание радона. По этой характеристике судят о плотности и газопроницаемости горных пород на больших глубинах, о содержании радиоактивных руд в Земле. Радон используется в сельском хозяйстве для активации кормов домашних животных, в металлургии в качестве индикатора при определении скорости газовых потоков в доменных печах, газопроводах.

Излучение радона помогает контролировать противогазы на их герметичность.

Рекомендуемая литература

Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2004. — 640 с.

Бережной, А. И. Химия : учеб. пособие / А. И. Бережной, И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Высшая школа, 2005. — 191 с.

Гиллесли, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллесли, И. Харгиттай. — М. : Мир, 1992. — 296 с.

Горбунов, А. И. Теоретические основы общей химии : учебник / А. И. Горбунов [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — 520 с.

Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — 777 с.

Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учебник / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 2000. — 592 с.

Карапетьянц, М. Х. Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 1978. — 300 с.

Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. — М. : Высшая школа, 2003. — 559 с.

Некрасов, Б. В. Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1972—1973.

Популярная библиотека химических элементов : в 2 кн. — М. : Химия, 1977. — 1074 с.

Росин, И. В. Химия : мультимедийный учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Международный центр инновационных образовательных технологий, 2008.

Соловьев, С. Н. Начала химии: Элементы строения вещества : конспект лекций, задачи и упражнения / С. Н. Соловьев. — М. : Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004.

Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия : в 2 т. : учебник / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — М. : Химия, 2001. — 1055 с.

Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах / Н. Я. Турова. — М. : 2002. — 140 с.

Турьян, Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. — М. : Химия, 1989. — 243 с.

Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2003. — 527 с.

Фримантл, М. Химия в действии : в 2 т. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1998. — 1144 с.

Хаускрофт, Р. Современный курс общей химии : в 2 т. / Р. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002. — 1067 с.

Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Российская энциклопедия, 1999.

Химия в высшей школе: Неорганическая химия : сборники методических материалов : ч. I—III / под ред. В. В. Лунина. — М. : Изд-во МГУ, 2002. — 309 с.

Хьюи, Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987. — 696 с.

Cotton, F. A. Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton, G. Wilkinson. — 5th ed. — New York : J. Willey and Sons Inc., 1988. — 1455 p.

Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. — 2nd ed. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1998. — 1340 p.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Росин Игорь Владимирович,

Томина Людмила Дмитриевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ТОМ 3.

ХИМИЯ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

Учебник для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 27,25

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru