

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

**И.В. Гладышева, Е.Ю. Никифорова,
Е.Ю. Кондракова**

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

*Утверждено Учёным советом университета
в качестве учебного пособия
для студентов 1 курса очной и заочной форм обучения*



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2013

УДК 546(075.8)
ББК Г115я73
Г523

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
А.Б. Климиник

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и
неорганической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»
Н.В. Вerveкина

Гладышева, И.В.

Г523 Химия элементов : учебное пособие / И.В. Гладышева,
Е.Ю. Никифорова, Е.Ю. Кондракова. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ
ВПО «ТГТУ», 2013. – 100 с. – 150 экз. – ISBN 978-5-8265-1176-3.

Представлены физические и химические свойства элементов главных подгрупп I – VII групп периодической системы, их распространение, история открытия, основные способы получения и применение, а также краткая характеристика некоторых важнейших соединений данных элементов.

Составлено в соответствии с рабочей программой курса «Химия» и предназначено для студентов I курса очной и заочной форм обучения.

УДК 546(075.8)
ББК Г115я73

ISBN 978-5-8265-1176-3

© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический
университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2013

ВВЕДЕНИЕ

Химия занимает центральное место в ряду естественных наук, поскольку она изучает элементы и образуемые ими соединения, которые составляют Вселенную. Миллионы неорганических и органических веществ существуют в природе или синтезированы человеком, и среди них такие, которые являются основой самой жизни.

Химия является центральной, фундаментальной наукой также и потому, что в любой отрасли человеческой деятельности, связанной с какими-либо проявлениями материального мира, неизбежно приходится сталкиваться со свойствами различных веществ – их прочностью, токсичностью, способностью взаимодействовать с другими веществами, а также с их изменениями при тех или иных условиях.

Трудно переоценить практическую роль химии в нашей жизни. Химия создаёт новые материалы и разрабатывает новые химические методы, которые используются в различных областях человеческой деятельности; играет первостепенную роль в решении продовольственной проблемы. В мире производится миллионы тонн минеральных удобрений, повышающих плодородие почвы и урожайность сельскохозяйственных культур. Многогранна роль химии в развитии строительных материалов, транспорта, компьютерных технологий, фармации и других отраслей.

В данном учебном пособии представлен сжатый курс по химии элементов I – VII групп главных подгрупп, рассчитанный на студентов очной и заочной форм обучения. В основе классификации элементов – сопоставление физических и химических свойств элементов с их электронным строением, что делает описательную химию значительно более интересной и легко запоминающейся.

Таким образом, представители многих профессий могут считаться по-настоящему квалифицированными специалистами, если они понимают химические идеи, лежащие в основе их работы, и умеют при необходимости их использовать.

1. ЭЛЕМЕНТЫ I И II ГРУПП ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К металлам главной подгруппы I группы (IA) относятся элементы: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr. Эти металлы называются **щелочными**, так как они и их оксиды при взаимодействии с водой образуют щёлочи. Наибольшее значение имеют натрий и калий, и отчасти литий.

К металлам главной подгруппы II группы (IIA) относятся элементы: бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra. Последние четыре элемента (Ca, Sr, Ba, Ra) называют **щёлочноземельными** металлами, так как их гидроксиды $Me(OH)_2$ обладают щелочными свойствами, а их оксиды MeO по своей тугоплавкости сходны с оксидами тяжёлых металлов, называвшимися раньше «землями». По своим свойствам бериллий напоминает алюминий, а магний похож на литий (проявление диагонального сходства элементов в периодической системе).

Щелочные и щёлочноземельные металлы относятся к s-элементам. На внешнем электронном слое у атомов щелочных металлов один s-электрон (ns^1), который участвует в организации связи. Если это чистый металл, то валентные электроны участвуют в образовании металлической связи. В ионных соединениях этот атом металла отдаёт электрон более электроотрицательному элементу (неметаллу). Несмотря на то что есть свободные незанятые орбитали, эти орбитали не участвуют в донорно-акцепторном взаимодействии. Щелочные металлы не выступают как комплексообразователи. Во втором снаружи электронном слое атома лития содержится два электрона, а у остальных атомов – восемь электронов. Атомы этих элементов довольно легко отдают внешний электрон, проявляя постоянную степень окисления, равную +1 (являются сильными восстановителями). При этом образуются однозарядные положительные ионы, имеющие устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа (ион лития – структуру атома гелия, ион натрия – атома неона и т.д.). Лёгкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов; металлические свойства выражены у них особенно резко.

Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем уровне имеют по два s-электрона (ns^2). Отдавая их, они проявляют в соединениях степень окисления +2. Являются сильными восстановителями, однако, несколько более слабые, чем металлы IA группы. По сравнению со щелочными металлами у элементов IIA группы выражена способность к комплексообразованию, особенно это характерно для бериллия. Основные характеристики элементов представлены в табл. 1 и 2.

1. Основные характеристики щелочных металлов

Характеристики	Элементы					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Содержание в земной коре, %	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	–
Радиус атома, нм	0,115	0,190	0,235	0,248	0,267	0,280
Потенциал ионизации, В	5,39	5,14	4,24	4,18	3,89	3,98
Электроотрицательность	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,85	1,53	1,87	2,1...1,4
Температура плавления, °С	180	97,8	63,5	39,3	28,5	20

2. Основные характеристики щёлочноземельных металлов

Характеристики	Элементы					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Содержание в земной коре, %	$6 \cdot 10^{-4}$	2,1	3,6	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	–
Радиус атома, нм	0,112	0,160	0,197	0,150	0,222	0,235
Потенциал ионизации, В	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Электроотрицательность	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	5,5...6
Температура плавления, °С	1283	650	852	770	710	700...960

Для этих элементов прослеживаются общие закономерности, характерные для главных подгрупп: сверху вниз в подгруппах радиусы атомов увеличиваются; энергия ионизации уменьшается; способность отдавать электроны с внешнего слоя увеличивается, поэтому восстановительная способность тоже увеличивается.

1.2. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

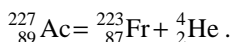
Литий был открыт в 1817 г. шведским химиком А. Арфведсоном сначала в минерале петалите $(\text{Li,Na})[\text{Si}_4\text{AlO}_{10}]$, а затем в сподумене $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Арфведсон заинтересовался петалитом, произвёл полный его анализ и обнаружил необъяснимую вначале потерю вещества – около 4%. Повторяя анализы более тщательно, он установил, что в петалите содержится «огнепостоянная щёлочь до сих пор неизвестной природы». Берцелиус предложил назвать её литионом (Lithion), поскольку эта щёлочь впервые была найдена в «царстве минералов» (камней); (от греческого Litos – камень). Позднее Арфведсон обнаружил литиевую землю и в некоторых других минералах, однако его попытки выделить свободный металл не увенчались успехом. Характерное для соединений лития красное окрашивание пламени впервые наблюдал немецкий химик Х. Гмелин (1818). В этом же году английский химик Г. Дэви электролизом расплава гидроксида лития получил небольшой кусочек металла. Только в 1855 г. Р. Бунзен и А. Маттиссен разработали промышленный способ получения металлического лития электролизом расплава хлорида лития.

Натрий и калий. 19 ноября 1807 г. в Лондоне на заседании Королевского общества Г. Дэви объявил об открытии им новых элементов – натрия (от арабского «натрон») и калия (по арабски «аль-кали» – зола растений) с помощью электрического тока, проходящего через расплавы соответствующих гидроксидов.

Рубидий – открыт Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом в 1861 г. методом спектрального анализа, разработанным этими учёными. Rubidia – по латыни «красный» – даёт линии в тёмно-красной области спектра.

Цезий открыт в 1860 г. в минеральных водах Баден-Бадена Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом. Используется одновременно в нескольких отраслях: в электронике и автоматике, в радиолокации и кино, в атомных реакторах и на космических кораблях.

Франций интересен по двум причинам: 1) самый тяжёлый и самый активный щелочной металл; 2) самый неустойчивый из первых ста элементов периодической системы. У самого долгоживущего изотопа франция ^{223}Fr период полураспада составляет всего 22 минуты. Такое редкое сочетание в одном элементе высокой химической активности с низкой ядерной устойчивостью определило трудности в открытии и изучении этого элемента. Открытие франция в 1939 г. связано с именем французки М. Пере, ученицы М. Склодовской-Кюри. Получается при α -распаде актиния



Бериллий открыт в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом в драгоценных минералах берилле и изумруде в виде оксида.

Магний. В 1808 г. Г. Дэви при электролизе белой магнезии с оксидом ртути получил амальгаму нового металла, который был из неё выделен вместе с примесями. Первый действительно чистый магний получен А. Бюсси в 1829 г.

Кальций. Название происходит от латинского *calx*, что означает известь и сравнительно мягкие, легко обрабатываемые камни (мел, мрамор). Впервые получен Г. Дэви в 1808 г. с помощью электролиза.

Стронций. Ещё задолго до открытия стронция его соединения применяли в пиротехнике для получения красных огней, т.е. был металлом фейерверков и салютов. Открыли его в 1790 г. английские минералоги А. Кроуфорд и У. Крюикшенк.

Барий (от греческого *Baros* – тяжёлый). Открыт в 1774 г. шведским химиком К. Шееле при исследовании самого тяжёлого минерала – тяжёлого шпата $BaSO_4$.

Радий. Слово *radium* происходит от латинского *radius* – «луч». Открыт супругами Кюри в 1898 г. в минерале, известном под названием урановой смолки. Работа с радием М. Складовской-Кюри продолжалась 38 лет. Умерла она в 1934 г. от лучевой болезни, став «жертвой» своего открытия.

1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Все металлы главных подгрупп I и II групп серебристо-белого цвета, хорошо проводят тепло и электрический ток. Щелочные металлы имеют более низкие температуры плавления и температуры кипения, низкую плотность по сравнению со щёлочноземельными металлами.

Плотность металлов сверху вниз по группе увеличивается, а температуры плавления уменьшаются. В большинстве случаев свойства щелочных металлов закономерно изменяются при переходе от лития к цезию. В основе наблюдающихся закономерностей лежит возрастание массы и радиуса атома в подгруппе сверху вниз. Рост массы приводит к возрастанию плотности. Увеличение радиуса обуславливает ослабление сил притяжения между атомами, что объясняет снижение температур плавления и кипения и уменьшение энергии ионизации атомов при переходе от лития к цезию.

S-элементы IA группы очень мягкие, кристаллизуются в кубической объёмно-центрированной решётке с образованием простых веществ – металлов. Их пары при высоких температурах имеют характерную окраску: Li – карминово-красную; Na – жёлтую; K – фиолетовую; Rb – красную; Cs – голубую. Эту способность окрашивать пламя используют в качественном анализе. Все щелочные элементы обладают металлическим блеском, который можно наблюдать на свежем разрезе металла. На воздухе блестящая поверхность металла сейчас же тускнеет вследствие окисления.

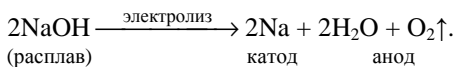
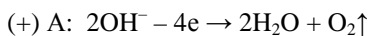
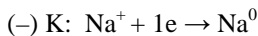
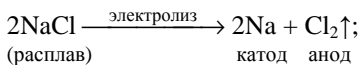
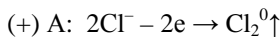
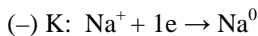
Металлы рассматриваемых подгрупп в свободном состоянии в природе не встречаются, так как химически очень активны (в ряду электрохимического напряжения занимают первые места). Они находятся в природе только в виде соединений. Натрий и калий принадлежат к распространённым элементам: содержание каждого из них в земной коре равно около 2,5% (масс.). Оба металла входят в состав различных минералов и горных пород силикатного типа: NaCl (поваренная, каменная соль), Na₂SO₄·10H₂O (мирабилит, глауберова соль), KCl·NaCl (сильвинит), Na₂B₄O₇ (бура), NaNO₃ (чилийская селитра), KCl (сильвин), KCl·MgCl₂·6H₂O (карналлит), K[AlSi₃O₈] (полевой шпат, ортоклаз), KCl·MgSO₄·3H₂O (каинит) и др.

Хлорид натрия содержится в морской воде, а также образует мощные отложения каменной соли во многих местах земного шара. Большие скопления солей калия, имеющие промышленное значение, встречаются редко. Наиболее важными из них являются соликамские месторождения в России, страффуртские в Германии и эльзасские – во Франции. Залежи натриевой селитры находятся в Чили. Значительно меньше, чем натрия и калия, распространены литий, рубидий и цезий. Все известные изотопы франция радиоактивны и быстро распадаются.

Ионы щёлочноземельных металлов встречаются в природе в виде малорастворимых соединений: 3BeO·Al₂O₃·SiO₂ (берилл), Be₂[SiO₄] (фенакит), 2MgCO₃·CaCO₃ (доломит), MgCO₃ (магнезит), 2MgO·SiO₂ (оливин), CaCO₃ (мел, мрамор, кальцит), CaSO₄·2H₂O (гипс), CaO·SiO₂ (волластонит), CaO·Al₂O₃·2SiO₂ (анортит), Ca₃(PO₄)₂ (фосфорит), SrCO₃ (стронционит), SrSO₄ (целестин), BaCO₃ (витерит), BaSO₄ (барит, тяжёлый шпат).

1.4. ПОЛУЧЕНИЕ

Натрий получают электролизом расплавленных солей, чаще всего хлоридов или щелочей:

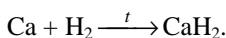
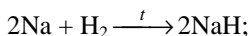


Калий и более тяжёлые щелочные металлы также могут быть получены электролитически, однако на практике этого не делают из-за их вы-

1.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Щелочные и щёлочноземельные металлы – это самые активные металлы и сильные восстановители. Во всех химических реакциях они легко отдают валентные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. В соединениях преобладает ионная связь. Они взаимодействуют:

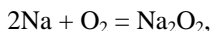
1) *с водородом*. Все рассматриваемые металлы (исключая Be) непосредственно взаимодействуют с водородом при нагревании, образуя гидриды состава MeH (подгруппа натрия) и MeH_2 (подгруппа Be):



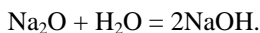
BeH_2 и MgH_2 – полимеры с ковалентным типом связи. Остальные гидриды кристаллизуются в ионной кристаллической решётке;

2) *с кислородом*. Все щелочные металлы активно взаимодействуют с кислородом. Характер окисления зависит от условий. Только литий образует обычный оксид Li_2O , остальные же металлы кроме оксидов образуют пероксиды (Na_2O_2) и надпероксиды (KO_2).

Na_2O может быть получен путём пропускания над натрием, нагретым не выше $180^\circ C$, умеренного количества кислорода или нагреванием пероксида натрия с металлическим натрием:



Оксид натрия бурно реагирует с водой с образованием гидроксида натрия и выделением большого количества теплоты:

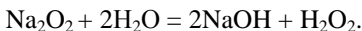


Для металлов подгруппы бериллия известны оксиды состава MeO . Кроме того, известен пероксид бария (BaO_2).

Кроме оксидов, пероксидов, надпероксидов щелочные металлы образуют озониды, которые получаются при действии озона на твёрдые щёлочи:

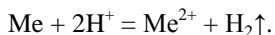


Пероксиды, надпероксиды и озониды – это соли соответственно с анионом O_2^- , O_2^{2-} и O_3^- , которые при взаимодействии с водой образуют щёлочи, пероксид водорода и кислород:

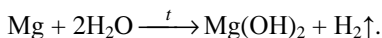


Добавки Na_2O_2 к стиральным порошкам дают щёлочность раствору и оказывают отбеливающее действие;

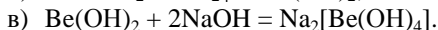
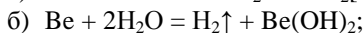
3) *с водой, разбавленными кислотами и щелочами.* Если проследить активность щелочных элементов, то она возрастает по группе сверху вниз. Стандартные электродные потенциалы щелочных металлов и металлов подгруппы Ве отрицательны и близки по величине. Поэтому они все взаимодействуют с разбавленными кислотами с выделением водорода:



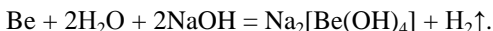
Магний с водой взаимодействует только при нагревании:



С растворами щелочей реагирует только бериллий (амфотерен). Этот процесс можно представить следующими реакциями:

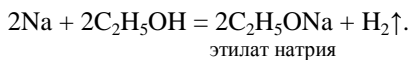


Суммарно этот процесс можно представить реакцией:

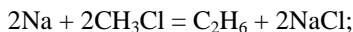


Комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно. Следует также отметить, что литий существенно отличается от остальных элементов группы. По ряду свойств он ближе к магнию, чем к щелочным металлам;

4) *со спиртами и органическими галогенидами.* Очень часто возникает проблема уничтожения остатков щелочных металлов. Самый простой метод – гашение в спиртах (этиловый, пропиловый, бутиловый):

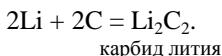


Щелочные металлы, в частности натрий, взаимодействуют с органическими галогенидами. Эта реакция называется реакцией Вюрца:

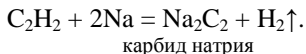


5) *с азотом, галогенами, серой, кремнием и углеродом.* Непосредственно взаимодействуя со многими неметаллами, элементы подгруппы Li и Be образуют нитриды (Li_3N , Ca_3N_2), галогениды (NaCl , BaCl_2), сульфиды (Li_2S , CaS), силициды (Mg_2Si), карбиды (CaC_2 , Mg_2C , Be_2C).

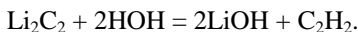
Карбиды металлов подгруппы лития получают следующим способом:



Карбиды остальных щелочных металлов по реакции с ацетиленом:



Все карбиды неустойчивые соединения, легко разлагаются водой:

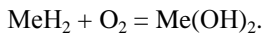
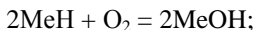


На практике карбиды щелочных металлов как источники ацетилена не используются из-за их высокой стоимости.

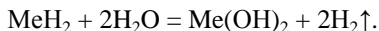
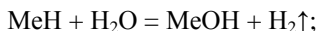
1.6. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. *Соединения с водородом* (гидриды) MeH (I) и MeH_2 (II).

Кристаллические вещества с ионной решёткой. Сильные восстановители. Это свойство проявляется даже в реакции с водой. Восстановительная активность увеличивается в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ и $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$. Легко окисляются O_2 , Cl_2 и другими окислителями:

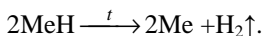


Энергично реагируют с водой:



Так получают газообразный водород из LiH и CaH_2 в подводных лодках.

Термическая устойчивость гидридов понижается от Cs к Li ($691 \dots 300$ °C) и от Ba к Be ($1200 \dots 125$ °C).

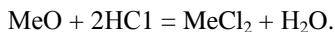
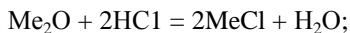


2. *Соединения с галогенами.*

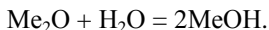
Все галогениды MeG и MeG_2 – бесцветные кристаллические вещества, как правило, с ионной решёткой типа NaCl . Термически устойчивы. Хорошо растворимы в воде, за исключением LiF , NaF , MgF_2 , BaF_2 .

3. *Соединения с кислородом.*

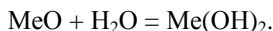
Оксиды и пероксиды щелочных металлов – кристаллические вещества с ионной решёткой, термически устойчивые, а щёлочноземельных металлов – порошкообразные вещества белого цвета, термически устойчивы, в воде малорастворимые. Оксиды Me_2O , MgO , CaO , SrO , BaO – основного, а BeO – амфотерного характера:



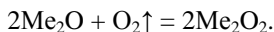
Оксиды Me_2O энергично реагируют с водой, образуя щёлочи:



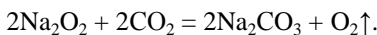
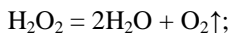
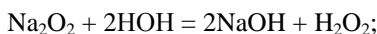
Оксиды MeO (кроме BeO) реагируют с водой при обычных условиях, а MgO при нагревании:



Оксиды Me_2O (кроме Li_2O) взаимодействуют с кислородом воздуха уже при комнатной температуре, образуя пероксиды:



Пероксиды и надпероксиды обладают специфическими свойствами: они способны поглощать воду и углекислый газ CO_2 , а взамен выделяют кислород, поэтому их используют в дыхательных аппаратах и подводных лодках:



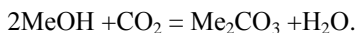
Ещё более эффективным поглотителем воды и CO_2 являются надпероксиды:



4. Гидроксиды и их производные.

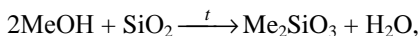
В ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ наибольшее сходство наблюдается у гидроксидов Na , K , Rb и Cs , что объяснимо строением атомов и их энергетическими характеристиками. Малые значения первых потенциалов ионизации, большие эффективные радиусы атомов, резко сокращающиеся при образовании иона, – всё это предопределяет возрастание химической активности этих соединений по мере увеличения порядкового номера элемента.

Гидроксиды MeOH – кристаллические белые вещества, сравнительно легкоплавкие, термически очень устойчивые. При нагревании они испаряются без потери воды, только LiOH теряет воду, образуя Li_2O , очень хорошо растворяются в воде и спиртах, за исключением LiOH . В ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ растворимость повышается. Термическая устойчивость увеличивается в ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$. Гидроксиды щелочных металлов – сильные электролиты, в воде полностью диссоциированы на ионы. Они (кроме LiOH) энергично поглощают из воздуха влагу и CO_2 , образуя карбонаты и кристаллогидраты:



Все щёлочи активные вещества. Взаимодействуют с кислотами (реакция нейтрализации), с кислотными оксидами, с некоторыми солями.

При сплавлении щелочей в стеклянной или фарфоровой посуде они её разрушают:

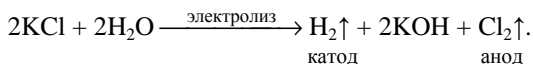


а при доступе кислорода разрушают и платину. Твёрдые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани. NaOH – очень едок, в быту называется каустической содой.

Наибольшее практическое значение имеют LiOH, NaOH, KOH. Их используют в лабораторной практике, в органическом и неорганическом синтезах, поэтому получают в больших количествах.

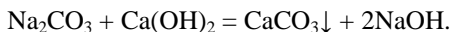
Промышленные способы получения гидроксидов:

1. Электролиз водных растворов хлоридов:



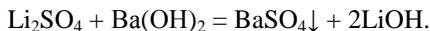
В электролизере собирают KOH. При достижении определённой концентрации щёлочи раствор сливают, упаривают и гранулируют.

2. Способы, основанные на реакциях ионного обмена:

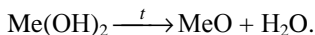


Осадок от раствора отделяют фильтрованием, затем выпаривают и гранулируют.

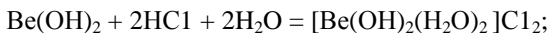
LiOH получают по реакции:



Гидроксиды щёлочноземельных металлов – белые порошкообразные вещества с ионной кристаллической решёткой. Они могут быть получены в безводном состоянии и в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 8 молекулами воды. Растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от Be(OH)₂ к Ba(OH)₂. Растворимость Ca(OH)₂ с повышением температуры уменьшается. При нагревании Me(OH)₂ разлагаются, переходя в оксиды:

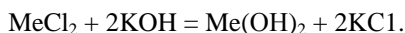


Характер диссоциации Me(OH)₂ закономерно изменяется от Be(OH)₂ (амфотерен) до Ba(OH)₂ (сильное основание). Be(OH)₂, растворяясь в кислотах и щелочах, образует гидроксокомплексы:



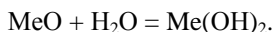
Mg(OH)₂ проявляет только основные свойства, слабый электролит.

$\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ плохо растворимы в воде, поэтому их получают обменной реакцией со щелочами:



В виду амфотерности $\text{Be}(\text{OH})_2$ следует избегать избытка щёлочи.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получают взаимодействием соответствующих оксидов с водой:



5. Соли.

Для многоосновных кислот известны средние и кислые соли щелочных металлов. Образование кислых солей – характерная особенность этих металлов. Склонность к образованию кислых солей и их термическая устойчивость увеличиваются от Li к Cs.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде (исключение некоторые соли лития) и являются сильными электролитами. Хлориды, бромиды, нитраты щёлочноземельных металлов также хорошо растворяются в воде. Сульфаты, карбонаты, фосфаты этих металлов – малорастворимые или практически не растворимые в воде вещества.

Растворы солей щелочных и щёлочноземельных металлов, образованных слабыми кислотами, имеют щелочной характер среды вследствие их гидролиза:



Соли щелочных и щёлочноземельных металлов, образованные сильными кислотами (NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.), не гидролизуются. Соли и другие соединения s-элементов I и II групп изменяют окраску пламени.

При действии CO_2 на осадки карбонатов Ca, Sr, Ba образуются растворимые гидрокарбонаты, которые при нагревании опять переходят в карбонаты.

Все соединения Be и растворимые соли Ba токсичны.

Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 применяются в производстве стекла. BaTiO_3 – в радиоэлектронике (сегнетоэлектрик). Стеарат лития $\text{Li}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})$ входит в состав низкотемпературных смазок. CaCl_2 , SrCO_3 используют для осушки и очистки ряда веществ. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ применяются в пиротехнике, а SrS в качестве люминофора.

Большое применение нашли соединения Ca и Mg в строительстве, являясь производными для получения цемента и бетона.

1.7. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ

Жёсткость воды – это совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} . Один из возможных их источников – горные породы (известняки, доломиты), которые растворяются в результате контакта с природной водой. Жёсткость воды коли-

чественно выражают числом ммоль эквивалентов (ммоль·эquiv) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в одном дм^3 воды. 1 ммоль·эquiv/л жёсткости соответствует содержанию $20,04 \text{ мг/дм}^3$ ионов Ca^{2+} или $12,18 \text{ мг/дм}^3$ ионов Mg^{2+} .

По жёсткости природные воды делятся на следующие группы:

- очень мягкие ($< 1,5$ ммоль·эquiv/л);
- мягкие ($1,5 \dots 4$ ммоль·эquiv/л);
- жёсткие или средние ($4 \dots 12$ ммоль·эquiv/л);
- высокой степени жёсткости (> 12 ммоль·эquiv/л).

Виды жёсткости:

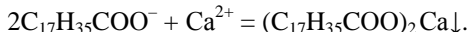
1) временная (карбонатная) – обусловлена присутствием гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$;

2) постоянная (некарбонатная) – обусловлена присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния.

Карбонатная вместе с некарбонатной дают общую жёсткость.

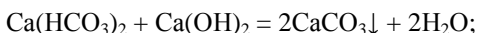
В жёсткой воде плохо развариваются продукты питания, так как катионы кальция Ca^{2+} с белками пищи образуют нерастворимые соединения. Постоянное употребление жёсткой воды может привести к отложению солей в организме человека.

В жёсткой воде плохо мылится мыло, которое представляет собой натриевые соли высших карбоновых кислот, например стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$. При растворении мыла в жёсткой воде образуются плохо растворимые в воде стеараты кальция и магния.

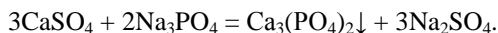
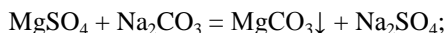


Синтетические моющие средства содержат алкилсульфонаты (сложные эфиры высших спиртов и серной кислоты) и обладают хорошими моющими свойствами даже в очень жёсткой воде, так как их кальциевые и магниевые соли растворимы в воде.

Для устранения жёсткости воды (её умягчения) необходимо ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} перевести в осадок. Временную (карбонатную) жёсткость воды устраняют известковым способом и кипячением:

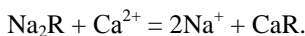


Постоянную жёсткость воды кипячением устранить нельзя. Для её устранения вводятся некоторые реагенты (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 и др.):

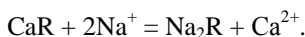


Современные способы умягчения воды – использование ионообменных веществ. Они могут быть неорганическими (катиониты или пермути-

ты) и органическими (ионообменные смолы). Принцип умягчения: воду пропускают через слой катионита, при этом происходит поглощение катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} воды и выделение ионов Na^+ или др., которые не создают жёсткости. В качестве катионитов применяют алюмосиликаты, например $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Это соединение можно условно выразить формулой Na_2R :



Через некоторое время, когда большая часть ионов Na^+ катионита обменяется на катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , катионит необходимо регенерировать, т.е. восстановить первоначальные свойства. Для этого через катионит пропускают насыщенный раствор хлорида натрия, при этом происходят обратные процессы:



После промывки катионит можно снова использовать для умягчения воды.

1.8. ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря способности лития легко соединяться с водородом, азотом, кислородом, серой он стал эффективным средством для связывания и удаления газов из расплавленных металлов. Для улучшения механических свойств сплавов небольшими добавками лития легируют чугун, бронзы, а также сплавы на основе Mg, Al, Zn, Pb. Применяется литий в керамической, стекольной и других отраслях химической промышленности. Нашёл применение литий в ядерной энергетике и в медицине. Он способен регулировать активность некоторых ферментов, участвующих в переносе из межклеточной жидкости в клетки мозга ионов натрия и калия. Используется при изготовлении батарей для кардиостимуляторов.

В 1928 г. группа ленинградских химиков во главе с профессором С.В. Лебедевым синтезировала первый в мире синтетический каучук. При этом натрий играл роль катализатора процесса полимеризации. Нашёл он также применение в производстве тетраэтилсвинца (антидетонатор моторных топлив), в сплавах свинца с натрием, используемых в производстве подшипников осей железнодорожных вагонов; при получении некоторых редких металлов (золота); для очистки трансформаторных масел, спиртов, эфиров от следов влаги; для определения влаги во многих соединениях (с помощью амальгамы натрия).

Калий используется: в качестве катализатора в производстве некоторых видов синтетического каучука; в лабораторной практике; в производстве пероксида калия K_2O_2 , используемого для регенерации кислорода. Сплав K с Na служит теплоносителем в атомных реакторах, а в производстве титана – восстановителем.

Рубидиевые препараты применяются в медицине как снотворное и болеутоляющее средство. Отдельные его соединения применяются в аналитической химии как специфические реактивы. Сам металл изредка употребляется для изготовления фотоэлементов, специальных катализаторов.

На практике франций широко не используется. Однако по его излучению можно быстро определить присутствие в природных объектах актиния; применяется для ранней диагностики сарком.

Применение бериллия: ракетное топливо с наивысшим удельным импульсом; пружины, не знающие усталости, практически вечные. Легко образует сплавы со многими металлами, придавая им большую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Один из его сплавов – бериллиевая бронза – позволил решить многие сложные технические задачи. Интересными свойствами отличаются и бериллиды – интерметаллические соединения бериллия с танталом, ниобием, цирконием и другими тугоплавкими металлами. Они могут проработать более 10 часов при температуре 1650 °С. Бериллий может выполнять роль отражателя нейтронов, ему свойственна также значительная радиационная стойкость. Применяется в теплозащитных конструкциях космических кораблей и в радиоэлектронике (изготовление ламп бегущей волны), рентгентехнике (окна для рентгеновских трубок).

Магний используется для получения сплавов, придавая им лёгкость. Так, детали из магниевых сплавов весят на 10...30% меньше алюминиевых и на 50...75% – чугуновых и стальных. Области применения магниевых сплавов: авиация и реактивная техника, ядерные реакторы, детали моторов, баки для бензина и масел, приборы, корпуса вагонов, автомобилей, колеса, масляные насосы, отбойные молотки, пневмобуры, фото- и киноаппаратура, бинокли. В металлургии магний применяется как восстановитель в производстве некоторых ценных металлов – ванадия, хрома, титана, циркония. Свойство магния гореть белым ослепительным пламенем широко используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов, зажигательных бомб, а также в фотографии.

Кальций постоянно окружает горожан – почти все основные строительные материалы – бетон, стекло, кирпич, цемент, известь – содержат этот элемент в значительных количествах. Входит он в состав некоторых сплавов. Металлический кальций является активным восстановителем и применяется для получения тория, ванадия, циркония, урана, тантала и других металлов; используется также для очистки инертных газов и для поглощения газов в вакуумной радиоаппаратуре. Кальций – основной элемент костной системы человека и животных.

Применяют стронций при выплавке меди и бронзы, при получении урана (в качестве восстановителя). Оксид и карбонат стронция используются в производстве цветных телевизоров, новых керамических материа-

лов для производства ферритов. Изотоп ^{90}Sr применяется в лучевой терапии, в дефектоскопах, в атомных батареях.

Барий входит в состав подшипниковых и типографических сплавов. Сплав Ва с Mg используют в радиолампах. Чистый барий используется в вакуумной технике как газопоглотитель. BaSO_4 применяют при диагностике желудочных заболеваний.

Радий используется в радиоактивных препаратах для лечения злокачественных опухолей и других тяжёлых заболеваний; соли радия вводятся в состав светящихся красок. Соли радия применяют в качестве эталонов радиоактивности, а также как источник радона.

S-элементы играют не только огромную роль в «жизни» человека, но некоторые из них являются источником смерти всего живого на Земле. В наше время, после аварии на Чернобыльской АЭС, встала другая проблема – лучевое заражение почвы ионами радиоактивных металлов. Это совершенно самостоятельная область. Особенно опасным среди других изотопов является ^{137}Cs , которым произошло заражение огромных площадей Украины, Белоруссии, России, в частности многих областей центрального района (Тамбов, Липецк, Орёл и т.д.). ^{137}Cs опасен для мышц, а также способствует выводу кальция из организма.

2. ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам IIIА группы относят бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. На внешнем уровне их атомы содержат 3 электрона (ns^2np^1). В невозбуждённом состоянии имеется 1 неспаренный р-электрон, в возбуждённом – 3 неспаренных электрона. Элементы этой группы образуют чаще три связи. Типичная степень окисления +3, и только таллий проявляет степень окисления +1 и +3.

У атома бора преобладают неметаллические свойства, поскольку у него небольшой атомный радиус и относительно высокая электроотрицательность. По мере увеличения атомных радиусов усиливаются металлические свойства.

Алюминий, галлий, индий, таллий – амфотерные металлы. У последних двух элементов преобладают металлические свойства.

Элементы IIIА группы образуют оксиды и гидроксиды с общей формулой $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}(\text{OH})_3$:

B_2O_3 – кислотный оксид, гидроксид бора – $\text{B}(\text{OH})_3$ известен как борная кислота (H_3BO_3);

3. Основные характеристики элементов IIIА группы

Характеристики	Элементы				
	B	Al	Ga	In	Tl
Содержание в земной коре, %	$5,0 \cdot 10^{-3}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Радиус атома, нм	0,098	0,143	0,139	0,166	0,171
Потенциал ионизации, В	8,30	5,98	5,99	5,79	6,11
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,7	1,9
Температура плавления, °С	2030	660,1	29,78	156,4	304
Плотность, г/см ³	2,340	2,699	5,904	7,31	11,85
Электронная структура внешнего слоя	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Степень окисления	+3, -3	+3	+1, +2, +3	+1, +2, +3	+1, +3

Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 – амфотерные оксиды;
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ – амфотерные гидроксиды;
 Tl_2O – основной оксид, TlOH – основной гидроксид.

Все оксиды (кроме B_2O_3), гидроксиды (кроме H_3BO_3) плохо растворимы в воде. Соли алюминия, галлия, индия, таллия подвержены гидролизу.

Некоторые свойства элементов подгруппы алюминия приведены в табл. 3.

Далее подробно рассмотрим свойства только двух элементов: бора как представителя «полуметаллов», проявляющего аномальные свойства по сравнению со всеми другими элементами подгруппы, и алюминия как типичного представителя р-металлов, чрезвычайно широко применяемого на практике.

2.2. БОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

2.2.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Одно из соединений бора человеку было знакомо очень давно. Этим соединением является бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – тетраборат натрия. Она использовалась в качестве плавня. Плавни – вещества, которые способствуют образованию при обжиге легкоплавких соединений и снижению температуры обжига изделий. В XVIII в. получена H_3BO_3 (борная кислота) из буры.

Сам химический элемент с порядковым номером 5 «бор» был открыт в 1808 г. Два известных французских учёных Жозеф Гей-Люссак и Л. Тенар обезводили борную кислоту и на образовавшийся оксид действовали калием.

Спустя несколько месяцев бор был повторно открыт английским химиком Х. Дэви, который получил его при электролизе расплавленного борного ангидрида. Продукт, который они получили, нельзя было назвать элементарным бором, так как содержание бора было всего 60...70%. Это связано, в первую очередь, с большим сродством бора к различным химическим элементам, в первую очередь кислороду. В России в начале XIX в. этот элемент называли бурием и буротвором. В 1815 г. известный химик В. Севергин ввёл в русскую научную литературу нынешнее имя элемента № 5 – бор.

2.2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

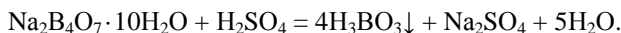
Бор – химический элемент III группы главной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева. Твёрдое кристаллическое вещество, обычно серовато-чёрного или коричневого цвета (из-за примесей), в чистом виде бесцветен. По твёрдости бор занимает второе (после алмаза) место среди всех веществ.

Элементарный бор существует в кристаллической и аморфной формах. Кристаллический бор является полупроводником. С повышением температуры его электропроводность возрастает, в отличие от металлов.

Бор довольно широко распространён в природе, в составе земной коры его содержится $5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Встречается бор только в виде соединений с кислородом: борная кислота (минерал сассолин) H_3BO_3 , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ашарит MgHBO_3 и другие бораты. Бор играет в природе определённую биологическую роль. Его соединения в почве, образуя неустойчивые пероксидные соединения, облегчают корневое дыхание растений; пониженное содержание бора в почве особенно вредно сказывается на развитии сахарной свёклы (появляются болезненные изменения – так называемая гниль сердечка). Бор входит в состав многих изверженных и осадочных пород. Соединения бора найдены в нефтяных водах, морской воде, соляных озёрах, горячих источниках, в вулканических и сопочных грязях, во многих почвах.

2.2.3. ПОЛУЧЕНИЕ

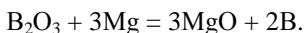
Промышленное получение бора основано на обработке буры серной кислотой:



Кристаллы H_3BO_3 отфильтровывают и прокаливают:



Аморфный бор получают восстановлением оксида бора магнием:

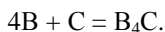
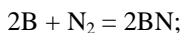
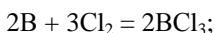


2.2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

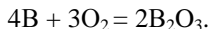
Бор – неметалл. При обычной температуре довольно инертен и взаимодействует лишь со фтором из всех химических элементов, образуя газообразный фторид BF_3 . Образует с водородом ряд летучих соединений – боранов. При комнатной температуре диборан B_2H_6 и тетраборан B_4H_{10} газообразны, более тяжёлые – жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе.

У боранов очень высокая теплота сгорания (у B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль, а у C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль). Поэтому все они и их производные испытаны в качестве ракетных топлив. Основные препятствия для такого применения – самовоспламеняемость и очень высокая токсичность.

При нагревании активность бора возрастает, так как он непосредственно соединяется со всеми галогенами, углеродом, азотом, фосфором:

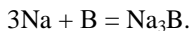


При 700 °С бор горит на воздухе, образуя оксид бора (III):

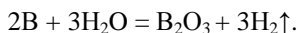


С водородом бор непосредственно не взаимодействует; борводороды получают косвенным путём.

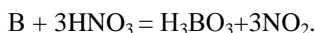
При нагревании бор соединяется с металлами, образуя бориды:



При высокой температуре бор разлагает водяной пар:

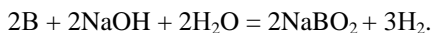


Концентрированные азотная и серная кислоты окисляют бор до борной кислоты:



Другие кислоты на бор не действуют.

Концентрированные растворы щелочей медленно растворяют порошкообразный бор:



2.2.5. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА

Борная кислота H_3BO_3 – кристаллическое вещество в виде чешуек без запаха, имеет слоистую триклинную решётку, в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои. Окрашивает пламя в зелёный цвет.

Борная кислота проявляет очень слабые кислотные свойства. Она сравнительно мало растворима в воде. При нагревании борная кислота растворяет оксиды металлов, образуя соли. Со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты образует эфиры. Она легко вытесняется из растворов своих солей большинством других кислот.

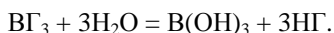
Сульфид бора B_2S_3 образуется в виде бесцветной стекловидной массы при накаливании бора в парах серы. Сульфид бора полностью разлагается водой на борную кислоту и H_2S .

Нитрид бора BN представляет собой белый порошок, плавящийся лишь около 3000 °С (под давлением). По кристаллической структуре BN сходен с графитом.

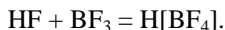
Карбид бора B_4C образуется в виде чёрных блестящих кристаллов при накаливании смеси бора (или B_2O_3) с углем в электрической печи. Он отличается тугоплавкостью ($t_{\text{пл}} = 2550$ °С) и чрезвычайной твёрдостью, и нитрид и карбид бора характеризуются большой устойчивостью по отношению к различным химическим воздействиям.

Галогениды бора общей формулы BG_3 могут быть получены путём взаимодействия элементов при нагревании. Они представляют собой бес-

цветные вещества. При обычных условиях BF_3 газообразен, BCl_3 кипит при $+18^\circ\text{C}$, BBr_3 – жидкость и BI_3 – твёрдое тело. В водном растворе все они подвергаются гидролизу по схеме:



Для галогенидов бора характерны реакции присоединения к ним молекул различных других веществ. В частности, фторид бора образует продукт присоединения с HF:



2.2.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Его используют в качестве упрочнителя композиционных материалов (в виде волокон), как полупроводник для изготовления терморезисторов, счётчиков тепловых нейтронов, преобразователей тепловой энергии в электрическую. Бор и его сплавы применяют также как нейтронопоглощающие материалы для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов. Бор применяется и в медицине при бор-нейтронозахватной терапии (способ избирательного поражения клеток злокачественных опухолей). Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причём особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен в растениях.

2.3. АЛЮМИНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

2.3.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Соединения алюминия были известны человеку с древних времён. Одними из них являлись вяжущие вещества, к которым относятся алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Они использовались в качестве протравы и как средство, останавливающее кровь. Пропитка древесины раствором алюмокалиевых квасцов делало её негорючей. Ещё одним из соединений алюминия были природные глины, в состав которых входит оксид алюминия Al_2O_3 (глинозём).

Первые попытки получить алюминий относятся к середине XIX в. Попытка, предпринятая датским учёным Х.К. Эрстедом, увенчалась успехом. Для получения он использовал амальгмированный калий в качестве восстановителя алюминия из оксида, но что за металл был получен, тогда выяснить так и не удалось. Через некоторое время алюминий был получен немецким учёным-химиком Велером, который использовал нагревание безводного хлорида алюминия с металлическим калием.

Около 1807 г. Х. Дэви попытался провести электролиз глинозёма, получил металл, который был назван алюмиумом (Alumiium) или алюмином (Aluminium), что в переводе с латинского – квасцы.

Получение алюминия из глины интересовало не только учёных-химиков, но и промышленников. Алюминий очень тяжёло было отделить от других веществ, что делало его дороже золота. В 1886 г. химиком Ч. Холлом был предложен способ, который позволил получать металл в больших количествах. В расплаве криолита $AlF_3 \cdot nNaF$ растворялся оксид алюминия. Полученную смесь помещали в гранитный сосуд и пропускали через этот расплав постоянный электрический ток. Через некоторое время на дне сосуда обнаруживались блишки чистого алюминия. Этот способ и в настоящее время является основным для производства алюминия в промышленных масштабах.

2.3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Алюминий сочетает весьма ценный комплекс свойств: малую плотность, высокие теплопроводность и электрическую проводимость, высокую пластичность и хорошую коррозионную стойкость. Он легко поддаётся ковке, штамповке, прокатке. Алюминий хорошо сваривается газовой, контактной и другими видами сварки. У алюминия кубическая гранецентрированная решётка. Алюминий хорошо полируется, анодируется и обладает высокой отражательной способностью, близкой к серебру (отражает до 90% падающей световой энергии). Обладая большим сродством к кислороду, алюминий на воздухе покрывается тонкой, но очень прочной плёнкой оксида Al_2O_3 , защищающей металл от дальнейшего окисления и обуславливающей его высокие антикоррозионные свойства. Прочность оксидной плёнки и её защитное действие сильно убывают в присутствии примесей ртути, натрия, магния, меди и др. Алюминий стоек к действию атмосферной коррозии, морской и пресной воды, практически не взаимодействует с концентрированной или сильно разбавленной азотной кислотой, с органических кислотами, пищевыми продуктами.

Алюминий – один из наиболее распространённых в природе элементов: по содержанию в земной коре (7,45%) он уступает только кислороду и кремнию. Вследствие высокой химической активности алюминий в природе встречается только в связанном виде. Число минералов, содержащих алюминий, очень велико: по данным академика А. Ферсмана, таких минералов насчитывается около 250. Из содержащих алюминий минералов наиболее распространены в природе алюмосиликаты: полевые шпаты (ортоклаз, альбит), нефелин, минералы группы силлиманита, лейцит и др.

2.3.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Впервые металлический алюминий был получен химическим путём немецким химиком Ф. Велером в 1821 г. – восстановлением хлорида алюминия металлическим калием при нагревании.

В 1854 г. французский учёный С. Девиль предложил электрохимический способ получения алюминия, восстанавливая натрием двойной хлорид алюминия-натрия. По способу С. Девиля с 1855 по 1890 гг. было получено всего 200 т алюминия, а за оставшиеся до конца XIX в. 10 лет выплавка алюминия (уже по новому способу) составила 28 000 т, в 1930 г. мировое производство алюминия только в нашей стране составило несколько млн. т в год.

Новый способ был предложен в 1886 г. американским химиком Ч. Холлом – он заключается в электролизе Al_2O_3 , растворённого в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ – и применяется до настоящего времени.

В промышленности алюминий получают электролизом раствора чистого Al_2O_3 в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ с добавкой CaF_2 при температуре ~ 950 °С. Криолит используется как растворитель оксида алюминия, кроме того, с добавкой CaF_2 он позволяет поддерживать в электролитической ванне температуру плавления не выше 1000 °С.

Электролиз проводят в стальных электролитических ваннах (рис. 1), у которых имеется внешняя теплоизоляция и внутренняя футеровка из огнеупорного кирпича. Внутри электролитическая ванна выложена графитовыми блоками, так как расплавленные фториды при высокой температуре растворяют обычную огнеупорную футеровку. Графитовые блоки у основания ванны вместе с расплавленным алюминием служат катодом, а аноды представляют собой угольные стержни, которые смонтированы таким образом, чтобы они могли опускаться по мере их стгорания (окисление анодов происходит с образованием CO и CO_2).

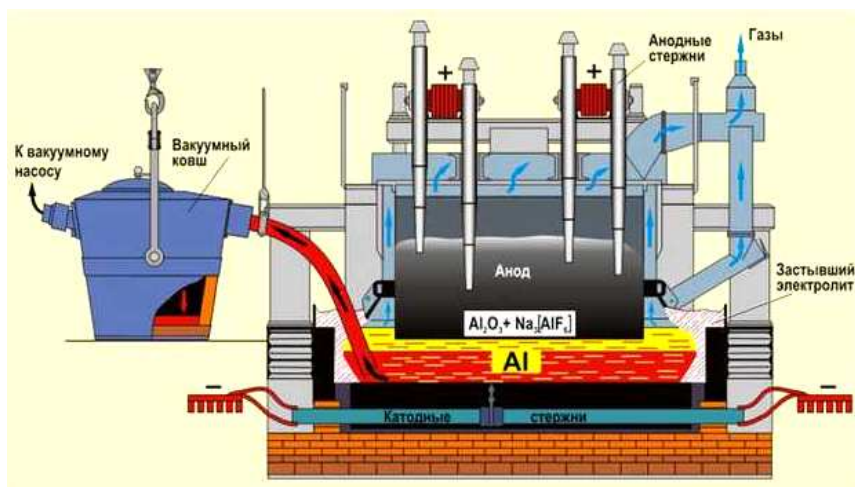


Рис. 1. Установка для получения алюминия

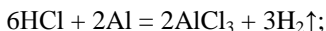
В первую очередь в электролизёр загружают криолит и фторид кальция. После их расплавления (теплом, которое выделяется при пропускании электрического тока) добавляют чистый Al_2O_3 .

Выделяющийся на аноде кислород окисляет угольные стержни, именно поэтому конструкция электролитической ванны такова, что аноды можно опускать по мере их сгорания. В результате каждые 20 – 30 дней аноды приходится заменять новыми.

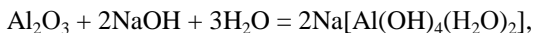
В этом процессе потребляется большое количество электрической энергии. В нём используется постоянный ток силой более 100 000 А при напряжении порядка 5 В. Для получения 1 т алюминия расходуется 13...17 тыс. кВт/ч энергии. Такой процесс экономически оправдан только при наличии дешёвой электроэнергии, например от гидростанции. В России для этого имеются все условия, особенно в Сибири, на базе дешёвой электроэнергии и больших запасов нефелиновых руд.

2.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

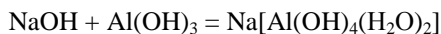
Алюминий – химически довольно активный металл. На воздухе его поверхность мгновенно покрывается плотной плёнкой оксида Al_2O_3 , которая препятствует дальнейшему доступу кислорода к металлу и приводит к прекращению реакций, что обуславливает высокие антикоррозионные свойства алюминия. Защитная поверхностная плёнка на алюминии образуется также, если его поместить в концентрированную азотную кислоту. С остальными кислотами алюминий активно реагирует:



Алюминий реагирует с растворами щелочей, при этом сначала растворяется защитная оксидная плёнка:



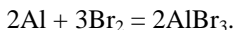
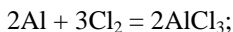
затем протекают реакции:



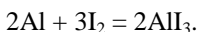
или суммарно:



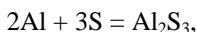
При нагревании алюминий реагирует с галогенами:



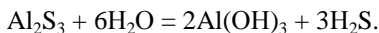
Следует отметить, что реакция между порошками алюминия и йода (I) начинается при комнатной температуре, если в исходную смесь добавить несколько капель воды, которая в данном случае играет роль катализатора:



Взаимодействие алюминия с серой при нагревании приводит к образованию сульфида алюминия:

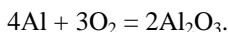


который легко разлагается водой:

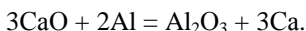
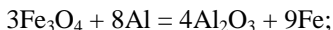


С водородом алюминий непосредственно не взаимодействует, однако косвенными путями, например, с использованием алюминийорганических соединений, можно синтезировать твёрдый полимерный гидрид алюминия $(\text{AlH}_3)_n$ – сильнейший восстановитель.

В виде порошка алюминий можно сжечь на воздухе, при этом образуется белый тугоплавкий порошок оксида алюминия Al_2O_3 :



Высокая прочность связи в Al_2O_3 обуславливает большую теплоту его образования из простых веществ и способность алюминия восстанавливать многие металлы из их оксидов, например:



Такой способ получения металлов называют алюминотермией.

2.3.5. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

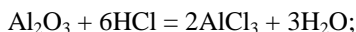
Оксид алюминия Al_2O_3 – белый тугоплавкий порошок, температура плавления 2044 °С, температура кипения 3530 °С, плотность 4 г/см³, по твёрдости близок к алмазу. Известно несколько кристаллических форм оксида алюминия, до 2044 °С стабильна кристаллическая модификация α - Al_2O_3 – корунд. Прозрачные окрашенные кристаллы корунда – драгоценные камни: сапфиры, рубины и др.

Получение. Оксид алюминия – природное соединение, может быть получен из бокситов или при термическом разложении гидроксидов алюминия:

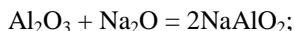
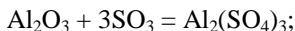


Химические свойства. Al_2O_3 – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, химически инертен благодаря своей прочной кристаллической решётке. С водой не реагирует. Вступает во взаимодействие с:

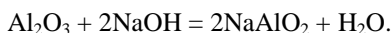
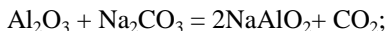
1) с кислотами и растворами щелочей:



2) с кислотными и основными оксидами:



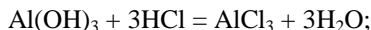
3) сплавляется со щелочами или карбонатами щелочных металлов:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – бесцветное твёрдое вещество, не растворимое в воде, входит в состав многих бокситов. Аморфный гидроксид алюминия имеет переменный состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

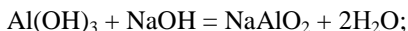
Гидроксид алюминия – типичное амфотерное соединение, свежеполученный гидроксид растворяется в:

1) кислотах:

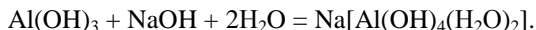


2) щелочах:

– при нагревании образуются алюминаты



– при растворении в растворах щелочей образуются комплексные соединения



При нагревании выше 180°C разлагается, процесс дегидратации довольно сложен и схематично может быть представлен следующим образом:



2.3.6. ПРИМЕНЕНИЕ

По масштабам применения алюминий и его сплавы занимают второе место после железа и его сплавов. Широкое применение алюминия в различных областях техники и быта связано с совокупностью его физиче-

ских, механических и химических свойств: малой плотностью, коррозионной стойкостью в атмосферном воздухе, высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью и сравнительно высокой прочностью. Алюминий легко обрабатывается различными способами – ковкой, штамповкой, прокаткой и др. Чистый алюминий применяют для изготовления проволоки (электропроводность алюминия составляет 65,5% от электропроводности меди, но алюминий более чем в три раза легче меди, поэтому алюминий часто заменяет медь в электротехнике) и фольги, используемой как упаковочный материал. Основная же часть выплавленного алюминия расходуется на получение различных сплавов. Сплавы алюминия отличаются малой плотностью, повышенной (по сравнению с чистым алюминием) коррозионной стойкостью и высокими технологическими свойствами: высокой тепло- и электропроводностью, жаропрочностью, прочностью и пластичностью. На поверхности сплавов алюминия легко наносятся защитные и декоративные покрытия.

2.4. ГАЛЛИЙ

Кристаллический галлий имеет несколько полиморфных модификаций, однако термодинамически устойчивой является только одна, имеющая орторомбическую решётку. Природный галлий состоит из двух изотопов ^{69}Ga (61,2%) и ^{71}Ga (38,8%).

Химические свойства галлия близки к свойствам алюминия. Оксидная плёнка, образующаяся на поверхности металла на воздухе, предохраняет галлий от дальнейшего окисления. Галлий реагирует с горячей водой, галогенами. Взаимодействует с минеральными кислотами с выделением водорода и образованием солей, причём реакция протекает при температуре ниже комнатной.

Продуктами реакции с щелочами и карбонатами калия и натрия являются гидроксогаллаты.

2.5. ИНДИЙ

Индий – серебристо-белый металл с тетрагональной кристаллической решёткой. Очень мягок и пластичен, твёрдость по Моосу ~ 1. В воде в присутствии воздуха постепенно корродирует. Медленно реагирует с минеральными кислотами (легче всего с HNO_3) и органическими кислотами, взаимодействует с галогенами при нагревании.

2.6. ТАЛЛИЙ

Таллий относится к группе тяжёлых металлов. Простое вещество таллий – мягкий металл белого цвета с голубоватым оттенком. Как сам таллий, так и его соединения высокотоксичны. При отравлении таллием или его солями в качестве антидота используется берлинская лазурь.

3. ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К элементам IVA относятся: углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Атомы этих элементов имеют однотипную электронную конфигурацию с внешней оболочкой ns^2np^2 . С увеличением порядкового номера элементов возрастают их атомные радиусы, уменьшается энергия ионизации атомов, усиливаются металлические свойства. По химическим свойствам углерод и кремний являются неметаллами, германий причисляют к металлам и к неметаллам, олово и свинец – металлы.

Углерод и кремний образуют ковалентные соединения с молекулярной и каркасной структурой. Увеличение радиуса атомов при возрастании порядковых номеров элементов приводит к ослаблению связей между атомами и, как следствие этого, к уменьшению температур плавления и кипения.

Для С, Si, Ge наиболее характерна степень окисления +4, для свинца +2. Устойчивость водородных соединений подгруппы углерода понижается от С к Pb: CH_4 – прочное вещество, PbH_4 в свободном виде не выделен. Некоторые свойства элементов подгруппы углерода приведены в табл. 4.

4. Основные характеристики элементов IVA группы

Характеристики	Элементы				
	С	Si	Ge	Sn	Pb
Содержание в земной коре, %	0,087	25,8	$6 \cdot 10^{-4}$	0,035	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Радиус атома, нм	0,09	0,13	0,139	0,162	0,175
Потенциал ионизации, В	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Температура плавления, °С	3750	1420	936	231	327
Плотность, г/см ³	2,26 графит 3,51 алмаз	2,32	5,32	5,84-α 7,29-β	11,33
Электронная структура внешнего слоя	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Степень окисления	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4

3.2. УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

3.2.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Углерод в виде угля, копоти и сажи известен человечеству с незапамятных времён; около 100 тыс. лет назад, когда наши предки овладели огнём, они каждодневно имели дело с углём и сажей.

В 1791 г. английский химик С. Теннант первым получил свободный углерод. Он пропускал пары фосфора над прокалённым мелом, в результате чего образовывался фосфат кальция и углерод. То, что алмаз при сильном нагревании сгорает без остатка, было известно давно. Ещё в 1751 г. французский король Франц I согласился дать согласие на опыты с алмазом и рубином по сжиганию. Оказалось, что сгорает лишь алмаз, а рубин (оксид алюминия с примесью хрома) выдерживает без повреждения длительное нагревание в фокусе зажигательной линзы. Лавуазье А. поставил новый опыт по сжиганию алмаза с помощью большой зажигательной машины, по результатам которого пришёл к выводу, что алмаз представляет собой кристаллический углерод.

Двадцать лет спустя Гитон де Морво путём осторожного нагревания превратил алмаз в графит, а затем в угольную кислоту.

3.2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Среднее содержание углерода в земной коре $2,3 \cdot 10^{-2}\%$ по массе ($1 \cdot 10^{-2}\%$ в ультраосновных, $1 \cdot 10^{-2}\%$ в основных, $2 \cdot 10^{-2}\%$ в средних, $3 \cdot 10^{-2}\%$ в кислых горных породах). Значительная часть углерода литосферы сосредоточена в известняках и доломитах. Число собственных минералов углерода более 112. Исключительно велико число органических соединений углерода – углеводородов и их производных.

С накоплением углерода в земной коре связано накопление и многих других элементов, сорбируемых органическим веществом и осаждающихся в виде нерастворимых карбонатов и т.д. По сравнению со средним содержанием в земной коре человечество в исключительно больших количествах извлекает углерод из недр в виде угля, нефти, природного газа, так как эти ископаемые – основные источники энергии.

Углерод широко распространён также в космосе, на Солнце он занимает 4 место после водорода, гелия и кислорода.

Аллотропные модификации углерода

Углерод имеет четыре основных аллотропных модификации: *алмаз*, *графит*, *карбин* и *фуллерен*.

Алмаз – кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло, $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = 3730 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 4830 \text{ }^\circ\text{C}$. В структуре алмаза

каждый атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации и имеет четырёх соседей, которые расположены в вершинах правильного тетраэдра. Весь кристалл представляет собой трёхмерный каркас, с этим связана высокая твёрдость алмаза, самая высокая среди природных веществ. Кристаллизуется в виде двух полиморфных модификаций – кубической и гексагональной (рис. 2).

Графит – мягкое вещество серого цвета со слабым металлическим блеском, жирное на ощупь, проводит электрический ток; $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$. Атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и связаны в плоские слои, состоящие из соединённых рёбрами шестиугольников, наподобие пчелиных сот (рис. 3). Каждый атом в слое имеет трёх соседей.

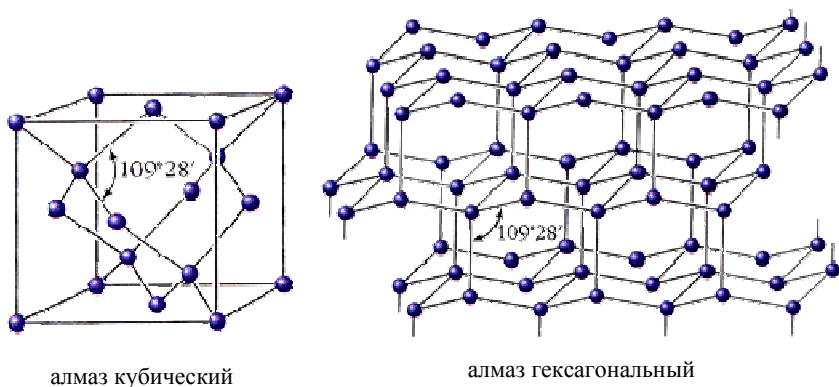


Рис. 2. Кристаллическая решётка алмаза

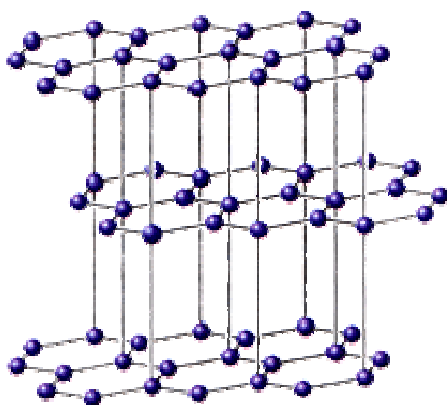


Рис. 3. Кристаллическая решётка графита

Для образования трёх ковалентных связей атом предоставляет три электрона, а четвёртый электрон образует π -связь и делокализован по всему кристаллу.

Этим объясняется способность графита расщепляться на тонкие чешуйки, которые очень прочны, имеют металлический блеск, обладают высокой тепло- и электропроводностью. Графит – наиболее устойчивая при комнатной температуре аллотропная модификация углерода.

Карбин – аллотропная форма углерода на основе sp -гибридизации углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной $-C\equiv C-C\equiv C-$ или двойной кумулированной $=C=C=C=C=$ связью. Может быть линейным или образовывать циклические структуры. Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок чёрного цвета (плотность $1,92 \text{ г/см}^3$), обладает полупроводниковыми свойствами. Получен в искусственных условиях из длинных цепочек атомов углерода, уложенных параллельно друг другу.

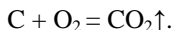
Фуллерены – одна из форм существования в природе углерода. Обнаружены в 80-х гг. XX в. Фуллерены обычно представляют собой шарообразные молекулы C_{60} или молекулы C_{70} , по форме близкие к дынеобразному мячу для игры в регби. Название фуллерены дано по имени американского архитектора и инженера Ричарда Фуллера, который разработал конструкцию куполообразной крышки, составленной из 5- и 6-угольников, наподобие футбольного мяча. Диаметр молекулы C_{60} близок к 1 нм. Фуллерены с числом углеродных атомов менее 60 оказались неустойчивыми, хотя из чисто топологических соображений наименьшим возможным фуллереном является правильный додекаэдр C_{20} .

Молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, являются трёхмерными аналогами ароматических структур. Обладая высокой электроотрицательностью, они выступают в химических реакциях как сильные окислители. Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать широкий класс химических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами.

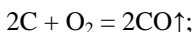
3.2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Углерод – малоактивен, на холоду реагирует только со фтором; химическая активность проявляется при высоких температурах. Во многих реакциях он проявляет восстановительные свойства:

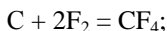
1) горит на воздухе с выделением большого количества тепла (один из важнейших источников тепловой энергии):



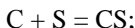
При недостатке кислорода среди продуктов сгорания углерода преобладает оксид углерода (II) или угарный газ:



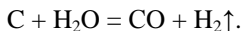
2) из галогенов углерод наиболее легко взаимодействует с фтором:



3) раскалённый углерод реагирует с серой:

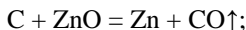
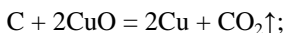


4) при пропускании через раскалённый уголь водяного пара углерод восстанавливает воду до водорода, а сам окисляется до оксида углерода (II):



Образовавшаяся смесь CO и H₂ называется водяным газом: он используется как топливо и для синтеза различных органических веществ;

5) при нагревании углерод восстанавливает оксиды металлов до металлов (используется в металлургии):

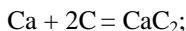
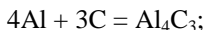


б) активированный или древесный уголь окисляется кислотами – окислителями:

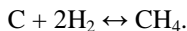


Окислительные свойства у углерода выражены в значительно меньшей степени. Только в реакциях с активными металлами при высоких температурах углерод выступает в роли окислителя:

1) с некоторыми металлами образует карбиды



2) как окислитель углерод взаимодействует также с водородом, однако эта реакция протекает при очень высокой температуре в присутствии катализатора и является обратимой:

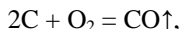


3.2.4. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

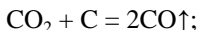
Оксид углерода (II) CO – угарный газ – бесцветный, без запаха, малорастворим в воде, растворим в органических растворителях, ядовит. Молекулы CO прочно связываются с гемоглобином крови, вызывая острую гипоксию – кислородное голодание.

Получение:

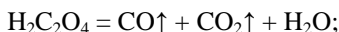
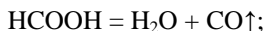
1) образуется при горении углерода или соединений на его основе (например, бензина) в условиях недостатка кислорода:



можно получить также восстановлением диоксида углерода раскалённым углём:



2) в лаборатории оксид углерода (II) получают термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии H_2SO_4 (конц.):

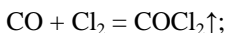


3) в лаборатории CO также получают нагреванием смеси гексацианоферрата (II) калия с концентрированной серной кислотой:

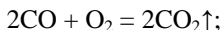


Химические свойства. Оксид углерода (II) – несолеобразующий оксид; он не взаимодействует при обычных условиях с кислотами и щелочами. Для монооксида углерода наиболее характерны реакции, в которых он проявляет свойства восстановителя:

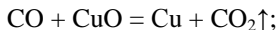
1) реагирует с хлором на солнечном свете или в присутствии активированного угля, образуя очень ядовитый газ – фосген:



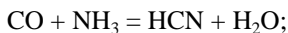
2) горит на воздухе голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в высший оксид CO_2 :



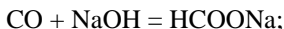
3) многие оксиды металлов восстанавливаются до свободных металлов при нагревании в атмосфере CO:



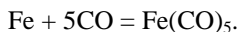
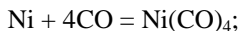
4) реакцией с аммиаком при высоких температурах можно получить важное для промышленности соединение – циановодород HCN. Реакция идёт в присутствии катализатора (оксид тория ThO_2):



5) реагирует с расплавами щелочей (под давлением):



б) с переходными металлами образует карбонилы:



Оксид углерода (IV) CO_2 , или углекислый газ, представляет собой при обычных условиях бесцветный газ, без запаха, не поддерживает горение и дыхание, тяжелее воздуха в 1,5 раза. При комнатной температуре под давлением около 60 атм. диоксид углерода конденсируется в жидкость, которую хранят в стальных баллонах. При быстром испарении жидкого CO_2 поглощается так много теплоты, что он превращается в белую снегообразную массу, которая называется «сухой лёд».

Получение:

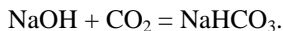
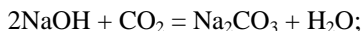
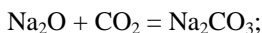
1) термическим разложением солей угольной кислоты, например обжигом известняка:



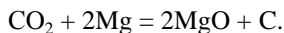
2) действием сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:



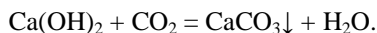
Химические свойства – диоксид углерода – типичный кислотный оксид, поэтому он реагирует с основными оксидами и основаниями, образуя кислые и средние соли угольной кислоты:



При повышенной температуре диоксид углерода может проявлять окислительные свойства:



Качественной реакцией на углекислый газ является помутнение известковой воды:



Помутнение исчезает при длительном пропускании CO_2 через известковую воду, так как нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат:

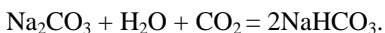


Угольная кислота H_2CO_3 существует только в водных растворах, где её концентрация чрезвычайно мала. Кроме того, H_2CO_3 – крайне неустойчивое соединение, легко разлагающееся на CO_2 и H_2O .

В отличие от самой угольной кислоты её соли довольно устойчивые соединения и играют большую роль в природе и практической деятельности человека.

Двухосновная кислота H_2CO_3 образует два ряда солей: карбонаты (средние) и гидрокарбонаты (кислые).

Карбонаты и гидрокарбонаты могут превращаться друг в друга:



Карбонаты металлов (кроме щелочных металлов) при нагревании декарбоксилируются с образованием оксида металла и углекислого газа:



Качественной реакцией на карбонаты и гидрокарбонаты является их вскипание при действии сильной кислоты:



3.2.5. ПРИМЕНЕНИЕ

Углерод играет огромную роль в жизни человека. Его применения столь же разнообразны, как сам этот многоликий элемент. Является основой всех органических веществ. Любой живой организм состоит в значительной степени из углерода. Углерод – основа жизни. Источником углерода для живых организмов обычно является CO_2 из атмосферы или воды. В результате фотосинтеза он попадает в биологические пищевые цепи. Биологический цикл углерода заканчивается либо окислением и возвращением в атмосферу, либо захоронением в виде угля или нефти.

Углерод в виде графита используется в производстве карандашей. В промышленности углерод (графит) часто используется в качестве смазки. Коррозионная стойкость графита используется в судостроении. Кроме того, на основе графита изготавливают так называемые композиционные материалы, в частности углепластики, в которых волокна графита находятся на матрице из эпоксидной смолы. Эти композиционные материалы широко применяются в авиационной и космической технике. Ведь помимо прочности они лёгкие.

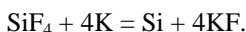
Алмаз, благодаря исключительной твёрдости, незаменимый абразивный материал. Алмазным напылением обладают шлифовальные насадки бормашин. Огранённые алмазы – бриллианты используются в качестве драгоценных камней в ювелирных украшениях. Благодаря редкости, вы-

соким декоративным качествам бриллиант неизменно является самым дорогим драгоценным камнем. Исключительно высокая теплопроводность алмаза (до 2000 Вт/(м·К)) делает его перспективным материалом для полупроводниковой техники в качестве подложек для процессоров. Но относительно высокая цена (около 50 долл/г) и сложность обработки алмаза ограничивают его применение в этой области.

3.3. КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

3.3.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Соединения кремния, широко распространённые на земле, были известны человеку с каменного века. Применение соединений кремния, связанное с их переработкой – изготовление стекла – началось около 3000 лет до н. э. (в Древнем Египте). Раньше других стало известно соединение кремния – SiO₂ (кремнезём). В XVIII в. кремнезём считали простым телом и относили к «землям» (что и отражено в его названии). Сложность состава кремнезёма установил И.Я. Берцелиус. Он же впервые, в 1825 г., получил элементарный кремний из фтористого кремния SiF₄, восстанавливая последний металлическим калием:



Новому элементу было дано название «силиций» (от лат. *silex* – кремень). Русское название ввёл Г.И. Гесс в 1834 г.

3.3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Кремний образует тёмно-серые с металлическим блеском кристаллы, имеющие кубическую гранцентрированную решётку типа алмаза с плотностью 2,33 г/см³. Кремний плавится при 1417 °С, кипит при 2600 °С. Удельная теплоёмкость (при 20...100 °С) 800 Дж/(кг·К), теплопроводность даже для самых чистых образцов непостоянна и находится в пределах 84...126 Вт/(м·К) при 25 °С.

Кремний прозрачен для длинноволновых ИК-лучей; показатель преломления (для $\lambda = 6$ мкм) 3,42; диэлектрическая проницаемость 11,7. Кремний хрупкий материал; заметная пластическая деформация начинается при температуре выше 800 °С.

По распространённости в земной коре кремний – второй (после кислорода) элемент, его среднее содержание в литосфере 29,5% (по массе). В земной коре кремний играет такую же первостепенную роль, как углерод в животном и растительном мире. Около 12% литосферы составляет кремнезём SiO₂ в форме минерала кварца и его разновидностей, а 75% литосферы составляют различные силикаты и алюмосиликаты (полевые шпа-

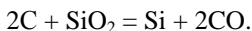
ты, слюды, амфиболы и т.д.). Общее число минералов, содержащих кремнезём, превышает 400.

Аллотропные модификации кремния. Кристаллический кремний – тёмно-серое вещество с металлическим блеском, обладает большой твёрдостью, хрупкостью, полупроводниковыми свойствами. Имеет алмазоподобную структуру (sp^3 -гибридизация атомов кремния) и образует прочные ковалентные σ -связи. Инертен.

Аморфный кремний – бурый порошок, гигроскопичен, имеет алмазоподобную структуру. Реакционноспособен.

3.3.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Кремний технической чистоты (95...98%) получают в электрической дуге восстановлением кремнезёма SiO_2 между графитовыми электродами при 1800 °С.

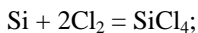
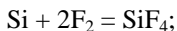


Очень небольшие количества кремния получают электролизом растворов Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 в расплавах. Для получения кремния высокой чистоты технический продукт хлорируют $SiCl_3$. Хлориды подвергают глубокой очистке ректификацией, сорбцией, путём частичного гидролиза и специальной термической обработкой, а затем восстанавливают при 1200...1300 °С высокочистым водородом в установках из нержавеющей стали или непрозрачного кварцевого стекла.

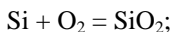
3.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях кремний довольно инертен, что объясняется прочностью его кристаллической решётки. Во многих реакциях проявляет восстановительные свойства:

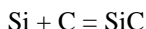
1) непосредственно при комнатной температуре он взаимодействует только с фтором. С хлором и бромом кремний реагирует при температуре 400...600 °С:



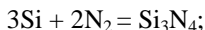
2) измельчённый кремний при нагревании до 400...600 °С реагирует с кислородом:



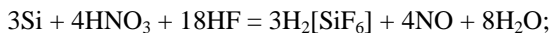
3) с углеродом и азотом кремний реагирует при очень высокой температуре:



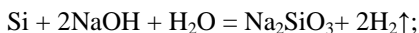
(SiC-карборунд – используется для обточка и шлифовки);



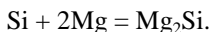
4) с кислотами кремний не реагирует, так как на его поверхности образуется плотная оксидная плёнка. Однако кремний растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот:



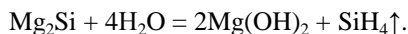
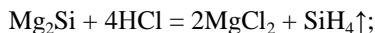
5) водные растворы щелочей растворяют кремний с образованием растворимых солей кремниевой кислоты – силикатов, при этом происходит выделение водорода:



6) при взаимодействии с металлами кремний играет роль окислителя. Соединения кремния с металлами называются силицидами:



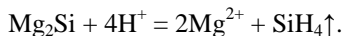
При обработке силицида магния соляной кислотой или водой образуется простейшее водородное соединение кремния – силан (SiH_4):



3.3.5. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

Силаны. По физическим свойствам силаны сходны с углеводородами. 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 твёрдые вещества. Силаны растворяются в этаноле, бензине, органосиланах CS_2 . Силаны, бораны и алканы имеют одинаковые формулы, но разные свойства.

Получение. Силаны обычно получают, разлагая кислотами силициды металлов (например, силицид магния):



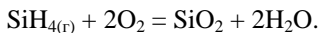
Для синтеза моносилана используют разложение триэтоксилана в присутствии натрия и нагревании до 80°C :



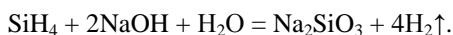
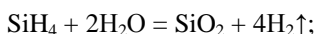
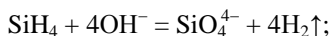
либо по следующей реакции:



Химические свойства. Силаны воспламеняются на воздухе, Si_2H_6 взрывается при контакте с воздухом. Наиболее термически устойчивым является моносилан. Силаны чрезвычайно легко окисляются. Моносилан в присутствии кислорода окисляется со вспышкой даже при температуре жидкого воздуха. В зависимости от условий реакции, продуктом окисления является SiO_2 .



Силаны являются хорошими восстановителями, они переводят KMnO_4 в MnO_2 , Hg (II) в Hg (I) , Fe (III) в Fe (II) и т.д. Силаны устойчивы в нейтральной и кислой средах, но легко гидролизуются даже в присутствии малейших следов OH^- – ионов:

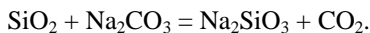
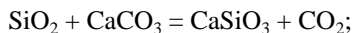
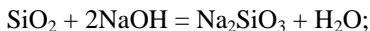
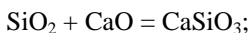


Реакция протекает количественно и может использоваться для количественного определения силана.

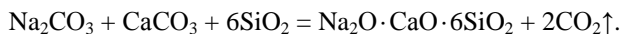
С галогенами силаны реагируют со взрывом, при низких температурах образуя галогениды кремния.

Оксид кремния (IV) (SiO_2)_n – кварц, горный хрусталь, аметист, агат, яшма, опал, кремнезём (основная часть песка). Твёрдое, тугоплавкое вещество.

Как кислотный оксид SiO_2 при сплавлении взаимодействует с основными оксидами, щелочами, а также с карбонатами щелочных и щёлочноземельных металлов с образованием солей кремниевой кислоты – силикатов:



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 соды, песка и известняка. Процесс проводят при температуре ~ 1400 °C до полного удаления газов:

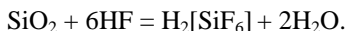
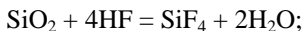


Для получения специальных сортов стекла – огнеупорного, «небьющегося» – при варке добавляют оксиды бария, свинца, бора. Для получения цветных стёкол вносят также различные добавки, например добавка

оксида кобальта Co_2O_3 даёт синий цвет, оксида хрома Cr_2O_3 – зелёный, двуоксида марганца MnO_2 – розовый.

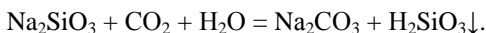
Растворимые в воде силикаты натрия и калия называются *растворимым стеклом*.

Оксид кремния реагирует с плавиковой кислотой. Эта реакция лежит в основе процесса травления стекла:



Цемент представляет собой смесь силикатов, главными компонентами которой являются: оксид кальция, оксид кремния, оксиды алюминия и железа. В промышленности цемент получают спеканием глины и известняка CaCO_3 . Если образующийся при этом порошок смешать с водой, то образуется масса, постепенно затвердевающая на воздухе.

Кремниевая кислота H_2SiO_3 относится к очень слабым кислотам. В воде она практически нерастворима, но легко образует коллоидные растворы. Её можно получить из растворов силикатов, действуя на них более сильными кислотами. H_2SiO_3 выпадает из раствора в виде студенистого осадка (качественная реакция):

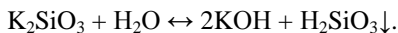


Из силикатов в воде растворимы только силикаты натрия и калия, остальные силикаты – тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества.

Постепенно при обычных условиях кремниевая кислота разлагается на воду и ангидрид кремниевой кислоты:



Растворы силикатов мутнеют при стоянии на воздухе, так как находящийся в нём CO_2 вытесняет кремниевую кислоту из её солей. Концентрированные растворы силикатов натрия и калия называют *жидким стеклом*, они имеют сильнощелочную реакцию вследствие того, что сильно гидролизваны:



3.3.6. ПРИМЕНЕНИЕ

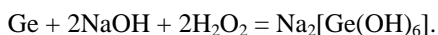
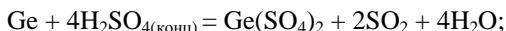
Специально легированный кремний широко применяется как материал для изготовления полупроводниковых приборов (транзисторы, термисторы, силовые выпрямители тока, солнечные фотоэлементы, используемые в космических кораблях, и т.д.). Поскольку кремний прозрачен для лучей с длиной волны от 1 до 9 мкм, его применяют в инфракрасной оптике.

Кремний имеет разнообразные и всё расширяющиеся области применения. В металлургии кремний используется для удаления растворённого в расплавленных металлах кислорода (раскисления). Кремний является составной частью большого числа сплавов железа и цветных металлов. Обычно кремний придаёт сплавам повышенную устойчивость к коррозии, улучшает их литейные свойства и повышает механическую прочность, однако при большем его содержании кремний может вызвать хрупкость. Наибольшее значение имеют железные, медные и алюминиевые сплавы, содержащие кремний. Всё большее количество кремния идёт на синтез кремнийорганических соединений и силицидов. Кремнезём и многие силикаты (глины, полевые шпаты, слюды, тальки и т.д.) перерабатываются стекольной, цементной, керамической, электротехнической и другими отраслями промышленности.

3.4. ГЕРМАНИЙ

Германий – твёрдое вещество с металлическим блеском, имеющее серо-белый цвет. Внешне германий довольно близок к кремнию. Данные элементы не только похожи между собой, но и обладают во многом одинаковыми полупроводниковыми свойствами. Существенным их отличием является тот факт, что германий более чем в 2 раза тяжелее кремния.

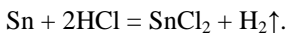
Его соединения похожи на соединения кремния. Менее активен, чем кремний – растворяется только в кислотах-окислителях и в щелочах в присутствии пероксида.



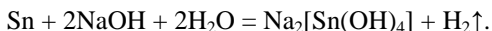
3.5. ОЛОВО

Олово не принадлежит к числу широко распространённых металлов (содержание в земной коре 0,04%), но оно легко выплавляется из руд и поэтому стало известно человеку в виде его сплавов с медью (бронза) со времён глубокой древности. Встречается в виде кислородного соединения SnO_2 (оловянного камня, из которого получается посредством восстановления углём). В свободном состоянии олово – серебристо-белый мягкий металл. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга. Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или станиолом.

У олова явно выражены металлические свойства. В отличие от более лёгких элементов IV группы, олово образует преимущественно соли со степенью окисления +2:



Проявляет амфотерные свойства:

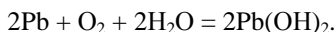


Концентрированная азотная кислота окисляет олово до соответствующей кислоты H_2SnO_3 .

3.6. СВИНЕЦ

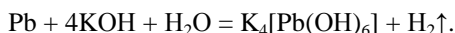
Свинец – голубовато-белый тяжёлый металл, мягок и режется ножом. Широко используется в технике. Наибольшее его количество расходуется на изготовление оболочек кабелей и пластин аккумуляторов. Свинец идёт на изготовление боеприпасов и изготовление дроби, входит в состав многих сплавов (подшипники, типографский шрифт, припой). Свинец хорошо поглощает излучение и используется для защиты от них при работе с радиоактивными веществами.

На воздухе быстро окисляется и покрывается защитной оксидной плёнкой, защищающей от дальнейшего окисления. Вода не взаимодействует со свинцом, но в присутствии воздуха разрушает его:



Разбавленная соляная и серная кислоты почти не реагируют со свинцом. С концентрированной серной кислотой при нагревании образуется $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.

Взаимодействует со щелочами:



Все растворимые соединения свинца ядовиты.

4. ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В VA группу входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi. Сверху вниз в подгруппе от азота к висмуту неметаллические свойства уменьшаются, а металлические – увеличиваются. Азот, фосфор, мышьяк являются неметаллами, а сурьма и висмут относятся к металлам. Некоторые свойства элементов данной подгруппы приведены в табл. 5.

Внешний уровень азота состоит только из двух подуровней – 2s и 2p. Атом азота может отдать с 2s-подуровня один электрон другому атому с большей электроотрицательностью и перейти в четырёхвалентный ион N⁺.

У атомов остальных элементов подгруппы азота на внешних энергетических уровнях имеются вакантные ячейки d-подуровня, поэтому они могут распарить один электрон с s-подуровня и перенести его на d-подуровень. Таким образом, высшая валентность фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута равна 5.

5. Основные характеристики элементов пятой группы

Характеристики	Элементы				
	N	P	As	Sb	Bi
Содержание в земной коре, %	0,04	0,1	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Радиус атома, нм	0,071	0,130	0,148	0,161	0,182
Потенциал ионизации, В	14,53	10,49	9,82	8,64	7,83
Электроотрицательность	3,0	2,1	2,0	1,8	1,8
Плотность, г/см ³	0,81	1,83	5,7	6,68	9,78
Температура плавления, °С	-210	44,1	613	630,70	271,3
Электронная структура внешнего слоя	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Степень окисления	-3, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +4, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

Элементы подгруппы азота образуют с водородом соединения состава RH_3 , а с кислородом оксиды вида $-R_2O_3$ и R_2O_5 . Оксидам соответствуют кислоты HRO_2 и HRO_3 (и ортокислоты H_3PO_4 , кроме азота). От азота к висмуту прочность соединений RH_3 уменьшается, а прочность кислородных соединений возрастает. Высшая степень окисления этих элементов равна +5, а низшая –3. Общая электронная формула для элементов ns^2np^3 .

4.2. АЗОТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

4.2.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Азот открыт в 1772 г. шотландским учёным Д. Резерфордом в составе продуктов сжигания угля, фосфора и серы как газ, непригодный для горения и дыхания («удушливый воздух») и в отличие от CO_2 не поглощаемый раствором щёлочи. Вскоре французский химик А. Лавуазье пришёл к выводу, что «удушливый» газ входит в состав атмосферного воздуха, и предложил для него название «azote» (от греч. azoos – безжизненный). В 1784 г. английский физик и химик Г. Кавендиш установил присутствие азота в селитре (отсюда латинское название азота, предложенное в 1790 г. французским химиком Ж. Шанталем).

4.2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

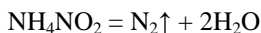
Азот – газ без цвета, запаха, вкуса, температура кипения: $-195,8$ °С, температура плавления: $-210,5$ °С, плохо растворим в воде и органических растворителях (в 1 дм³ воды при 0 °С растворяется всего $23,6$ см³ азота). При нормальных условиях 1 дм³ азота весит $1,2505$ г.

Основная масса азота сосредоточена в атмосфере в свободном состоянии в виде изотопов ^{14}N (99,64%) и ^{15}N (0,36%) и составляет 78,2 (об. %). Связанный азот образует минералы в форме нитратов: чилийская $NaNO_3$, индийская KNO_3 и норвежская $Ca(NO_3)_2$ селитры. Азот в форме сложных органических производных входит в состав белков, в связанном виде содержится в нефти, каменных углях.

4.2.3. ПОЛУЧЕНИЕ

В технике азот получают фракционной перегонкой жидкого воздуха. В первую очередь при этом отгоняются наиболее летучие вещества – азот и благородные газы. Последние не мешают в случае применения азота в химических и других производствах для создания инертной среды. От примесного кислорода (несколько процентов) азот освобождают химически, пропуская его через систему с нагретой медью, при этом практически весь кислород связывается в CuO .

В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония при нагревании:



или нагреванием смеси крепких растворов хлорида аммония и нитрита натрия:

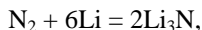


Наиболее чистый азот получается при термическом разложении азидов металлов:

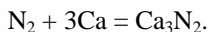


4.2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

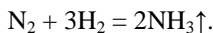
Молекулярный азот N_2 – химически малоактивное вещество. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне три неспаренных электрона, поэтому атомы азота объединяются друг с другом посредством трёх электронных пар, образуя три ковалентные связи. Энергия диссоциации такой молекулы очень велика (945 кДж/моль), поэтому термическая диссоциация азота делается заметной лишь при очень сильном нагревании. При комнатной температуре азот взаимодействует только с литием, с образованием нитрида лития:



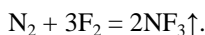
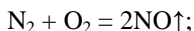
с другими металлами азот взаимодействует при нагревании:



В реакциях взаимодействия азота с металлами азот проявляет окислительные свойства, также окислительные свойства он проявляет при взаимодействии с водородом. Способ получения аммиака при высоких температурах и давлении, в присутствии катализатора (метод Габера–Боша):

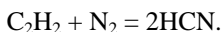


Азот также взаимодействует и с другими неметаллами, проявляя при этом восстановительные свойства:

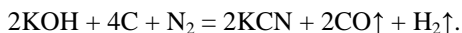


Существуют и другие соединения азота с электроотрицательными элементами, но они являются неустойчивыми, и многие из них, особенно хлористый азот и йодистый азот, взрывчатые.

С ацетиленом образует сильный яд, действующий смертельно даже в ничтожных дозах (меньше 0,05 г) – синильную кислоту:



Если пропускать азот через раскалённый уголь в присутствии щёлочи, то образуются ядовитые вещества – цианиды:

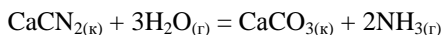
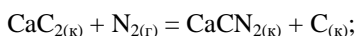


4.2.5. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Аммиак. Азот образует с водородом несколько соединений, но наибольшее применение нашёл аммиак – бесцветный газ со своеобразным запахом и едким вкусом. Аммиак токсичен: раздражает слизистые оболочки, а острое отравление вызывает поражение глаз и воспаление легких, однако небольшое количество стимулирует работу сердца и нервной системы, поэтому его растворы дают нюхать при обмороках и отравлении угарным газом.

По растворимости в воде аммиак превосходит любой другой газ: при 0 °С 1 объём воды поглощает 1176 объёмов газообразного аммиака. Раствор аммиака в воде называют нашатырным спиртом. Температура кипения –33,4 °С, температура плавления –77,8 °С. Прекрасная растворимость газа в воде, а также сравнительно высокая температура кипения аммиака, не соответствующая его малой молекулярной массе (17 а.е.м.), обусловлена возникновением межмолекулярных водородных связей.

Получают аммиак цианамидным способом:

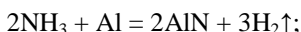
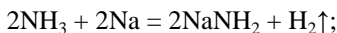


или методом Габера–Боша (см. выше). В природе аммиак образуется при гниении органических веществ, содержащих азот.

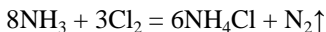
Аммиак по своей химической природе представляет собой нитрид водорода H_3N . В химическом строении аммиака sp^3 -гибридные орбитали атома азота образуют три σ -связи с тремя атомами водорода, которые занимают три вершины чуть искажённого тетраэдра. Четвёртая вершина тетраэдра занята неподелённой электронной парой азота, что обеспечивает химическую ненасыщенность и реакционную способность молекул аммиака:

1) *реакции замещения:*

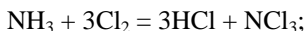
а) с металлами:



б) с неметаллами:

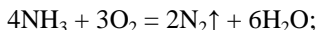


или

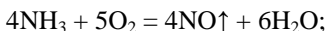


2) *реакции окисления:*

а) обычное окисление и горение:



б) каталитическое (в присутствии платины):

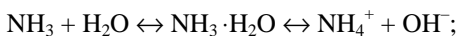


3) *реакции восстановления:*

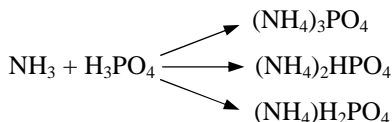


4) *реакции присоединения:*

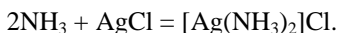
а) с водой:



б) с кислотами:

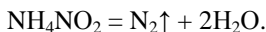
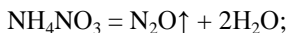


в) с солями:

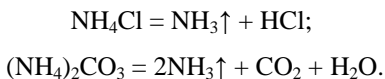


Соли аммония, образующиеся при взаимодействии аммиака с кислотами, по свойствам похожи на соли калия вследствие близости ионных радиусов NH_4^+ (0,142 нм) и K^+ (0,133 нм). Существенная разница заключается только в том, что соли калия, образованные сильными кислотами, не подвержены гидролизу, а соли аммония в водных растворах гидролизуются с образованием слабокислой среды.

Соли аммония отличаются невысокой термической устойчивостью. Природа конечных продуктов термического разложения солей аммония в основном определяется свойствами аниона. Если анион происходит от кислоты – окислителя, то имеет место окисление аммиачного азота, например, при нагревании идут реакции:



Соли аммония, анион которых не является окислителем или лишь в слабой степени проявляет окислительные свойства, распадаются с образованием аммиака:



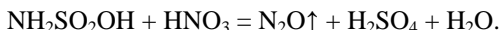
Соли аммония взаимодействуют с оксидами, щелочами, кислотами, солями.

Оксиды азота. С кислородом азот образует ряд оксидов: несолеобразующие N_2O и NO и солеобразующие N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . Все оксиды, за исключением N_2O , являются ядовитыми веществами. Некоторые свойства оксидов азота представлены в табл. 6.

N_2O – оксид азота (I), или закись азота, бесцветный газ со слабым сладковатым запахом и вкусом, известен под названием «веселящий газ», так как значительные количества его возбуждающе действуют на нервную систему. В смеси с кислородом применяют для наркоза в лёгких операциях. Мало растворим в воде. Получается оксид азота (I) при нагревании нитрата аммония:



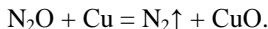
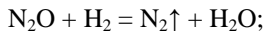
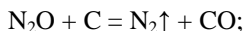
Более удобным способом является нагревание сульфаминовой кислоты с 73%-ной азотной кислотой:



6. Свойства оксидов азота

Формула	Свойства	Активность
N_2O	Бесцветный газ	Довольно активен
NO	Газообразный – бесцветный; жидкий и твёрдый – голубой	Умеренно активен
N_2O_3	Красно-бурый газ; в твёрдом состоянии – синий	Сильно диссоциирован в газовой фазе
NO_2	Коричневый газ	Довольно активен
N_2O_4	Бесцветный	Димер, в газовой фазе и в жидком состоянии частично диссоциирован до NO_2
N_2O_5	Бесцветный, твёрдый	В газовой фазе неустойчив

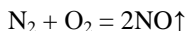
При комнатной температуре он инертен по отношению к галогенам, щелочным металлам и даже к озону. При нагревании реагирует с органическими веществами, щелочными металлами. Фосфор, сера, углерод энергично сгорают в N_2O , освобождая азот:



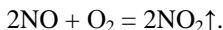
При нагревании N_2O выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ одновременно с реакцией разложения протекает его диспропорционирование:



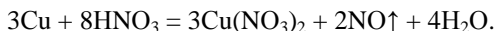
NO – оксид азота (II), или монооксид азота, бесцветный, почти нерастворимый в воде газ, немного тяжелее воздуха. Получают соединением азота с кислородом в пламени электрической дуги ($2000\dots3000\text{ }^\circ\text{C}$) или в электрическом разряде. В природе он образуется в атмосфере при грозовых разрядах:



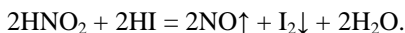
и тотчас же реагирует с кислородом:



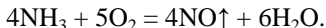
В лаборатории оксид азота (II) чаще всего получают действием разбавленной кислоты на медные стружки:



Более чистый, не загрязнённый примесями, **NO** можно получить по реакциям:



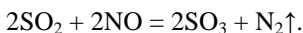
В промышленности получают окислением аммиака при высокой температуре и давлении в присутствии катализаторов Pt, Cr_2O_3 :



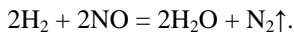
Для данного оксида характерна окислительно-восстановительная двойственность. При комнатной температуре и атмосферном давлении происходит окисление **NO** кислородом воздуха до NO_2 . Окисляется **NO** и галогенами, образуя нитрозилгалогениды:



В присутствии более сильных восстановителей оксид азота (II) проявляет окислительные свойства:



Смесь равных объёмов оксида азота (II) и водорода при нагревании взрывается:



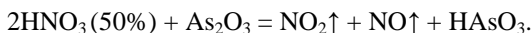
При понижении температуры оксид азота (II) разлагается на азот и кислород, но если температура резко падает, то не успевший разложиться оксид существует достаточно долго: при низкой температуре скорость распада невелика. Такое резкое охлаждение называется «закалкой» и используется при одном из способов получения азотной кислоты.

N_2O_3 – оксид азота (III), или азотистый ангидрид, тёмно-синяя жидкость, при низких температурах разлагается:



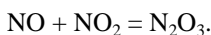
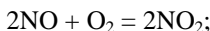
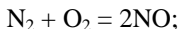
Смесь равных объёмов NO и NO_2 при охлаждении вновь образует N_2O_3 .

Получают азотистый ангидрид по реакции:

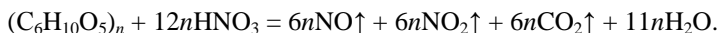


N_2O_3 образуется при охлаждении получающейся смеси газов.

При пропускании электрического разряда через жидкий воздух можно получить N_2O_3 в виде порошка голубого цвета:



Также N_2O_3 можно получить действием 50%-ной азотной кислоты на крахмал:

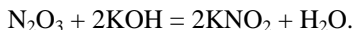


N_2O_3 устойчив только в твёрдом состоянии при низких температурах ($t_{\text{пл}} = -102,3\text{ }^\circ\text{C}$), в жидком и газообразном состояниях он снова разлагается на NO и NO_2 .

Оксиду азота (III) соответствует азотистая кислота:



При взаимодействии с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты:

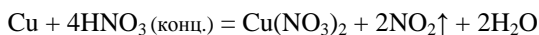


NO_2 – оксид азота (IV), или диоксид азота, бурый газ, с характерным запахом. Пары его ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьёзному отравлению. В обычном состоянии NO_2 существует в равновесии со своим димером N_2O_4 . Склонность к его образованию объясняется наличием в молекуле NO_2 неспаренного электрона. При температуре ниже $-11,2^\circ\text{C}$ белые кристаллы состоят только из молекул N_2O_4 , при температуре 140°C диоксид азота состоит только из молекул NO_2 и имеет очень тёмную, почти чёрную окраску. Таким образом, при температурах от $-11,2$ до 140°C молекулы NO_2 и N_2O_4 находятся в равновесии друг с другом:



Выше 140°C начинается диссоциация NO_2 на NO и O_2 .

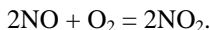
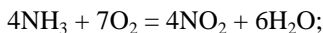
В лаборатории NO_2 обычно получают воздействием концентрированной азотной кислотой на медь:



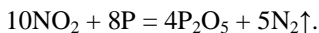
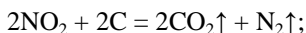
или термическим разложением нитрата свинца:



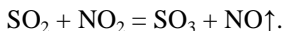
Диоксид азота получается также каталитическим окислением аммиака в избытке кислорода или окислением NO на воздухе:



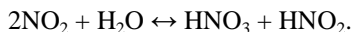
Диоксид азота – очень сильный окислитель. Многие вещества могут гореть в его атмосфере:



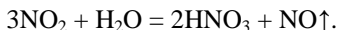
Окисляет SO_2 в SO_3 (на этой реакции основан нитрозный метод получения серной кислоты):



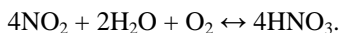
При растворении оксида азота (IV) в воде образуются азотная и азотистая кислоты (реакция диспропорционирования):



Поскольку азотистая кислота неустойчива, при растворении NO_2 в тёплой воде образуются HNO_3 и NO :



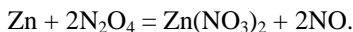
Если растворение проводить в избытке кислорода, образуется только азотная кислота (NO_2 проявляет свойства восстановителя):



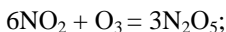
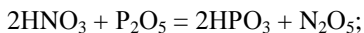
При растворении NO_2 в щелочах образуются нитраты и нитриты:



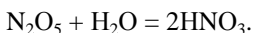
Жидкий NO_2 применяется для получения безводных нитратов:



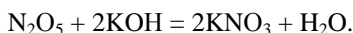
N_2O_5 – оксид азота (V), или азотный ангидрид, представляет собой белые кристаллы, разлагающиеся при комнатной температуре на NO_2 и O_2 . Получают азотный ангидрид по реакциям:



Оксид азота (V) – хороший окислитель, легко реагирует, иногда бурно, с металлами и органическими соединениями и в чистом состоянии при нагревании взрывается. При растворении в воде даёт азотную кислоту:



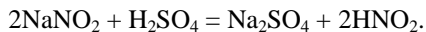
В щелочах растворяется с образованием нитратов:



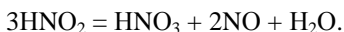
Азотистая кислота HNO_2 принадлежит к числу слабых кислот ($K_{\text{к}} = 4 \cdot 10^{-4}$) и известна только в сильно разбавленных водных растворах. Получить её можно растворением в воде равных объёмов NO и NO_2 :



или действием разбавленной серной кислоты на раствор нитрита металла:

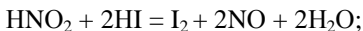


При хранении и нагревании HNO_2 диспропорционирует:



Степень окисления азота в азотистой кислоте – промежуточная (+3), поэтому для кислоты характерна окислительно-восстановительная двойственность:

– окислительные свойства:

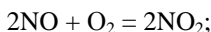
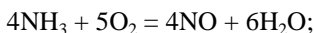


– восстановительные свойства:

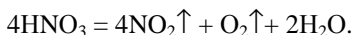


Азотная кислота HNO_3 представляет собой бесцветную жидкость (при хранении желтеет за счёт разложения), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. При нагревании 69%-ной азотной кислоты образует с водой азеотропную смесь. На воздухе азотная кислота «дымит», так как её пары образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана.

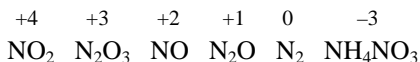
В промышленности азотную кислоту получают:



Азотная кислота принадлежит к числу наиболее сильных кислот, в разбавленных растворах она полностью разлагается на катион водорода и нитрат-ион. На свету или при нагревании HNO_3 постепенно разлагается:

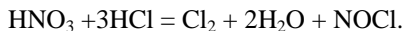


Азотная кислота является сильнейшим окислителем (степень окисления азота равна +5) и восстанавливается до различных продуктов:

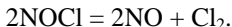


Насколько глубоко восстанавливается азотная кислота, зависит от природы восстановителя и от концентрации кислоты. Чем более разбавлена кислота и чем активнее металл, тем полнее идёт восстановление (табл. 7).

Смесь азотной и концентрированной соляной кислоты в соотношении 1:3 называется царской водкой. Она растворяет некоторые металлы, которые не взаимодействуют с азотной кислотой, за счёт образования свободного хлора:



Хлорид нитрозила является промежуточным продуктом реакции и разлагается:



7. Химические свойства азотной кислоты

Свойство	Пример
----------	--------

Окислительно-восстановительные свойства

Реакции с концентрированной азотной кислотой

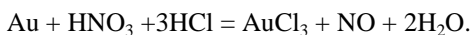
Взаимодействие с металлами до Al	Восстановление до N ₂ O $4\text{Ca} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с менее активными металлами Ni, Cu, Pb, Cu, Hg, Ag	Восстановление до NO ₂ $\text{Zn} + 4\text{HNO}_3 = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с металлами Al, Cr, Fe	Реакция начинается, но быстро прекращается, так как происходит образование устойчивой оксидной плёнки
С металлами Au, Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Rh, Ta	Не реагирует
Взаимодействие с неметаллами	Образуется газ NO ₂ $\text{S} + 6\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + 4\text{HNO}_3 = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие со сложными веществами	$\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = \text{PbSO}_4 + 8\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Реакции с разбавленной азотной кислотой

Взаимодействие с активными металлами (в РСЭП до Zn)	Восстановление до N ₂ O $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ В случае очень разбавленной азотной кислоты восстановление до NH ₃ или NH ₄ NO ₃ $4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Параллельно идёт реакция $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$
Взаимодействие с менее активными металлами	Восстановление до NO $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + 4\text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с неметаллами	Образуется газ NO $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$
Взаимодействие со сложными веществами	$3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Свойство	Пример
Кислотно-основные свойства	
Диссоциация	$\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^{3-}$
Взаимодействие с оксидами металлов	$\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с основаниями	$\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с солями более слабых кислот	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{KNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Хлор в момент выделения состоит из атомов, обуславливающих высокую окислительную способность царской водки:

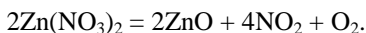


Соли азотной кислоты, нитраты, хорошо растворимы в воде и при нагревании разлагаются.

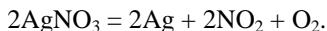
Нитраты металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов (РСЭП) до магния, переходят в нитриты:



Нитраты металлов, стоящих в РСЭП от магния до меди, разлагаются на оксид металла, диоксид азота и кислорода:



Нитраты металлов, стоящих в РСЭП после меди, разлагаются до свободного металла:



4.2.6. ПРИМЕНЕНИЕ

В промышленности газообразный азот используют главным образом для получения аммиака. Как химически инертный газ азот применяют для обеспечения инертной среды в различных химических и металлургических процессах, при перекачке горючих жидкостей. Жидкий азот широко используют как хладагент, его применяют в медицине, особенно в косметологии.

Аммиак нашёл широкое применение в различных холодильных установках (так как при испарении жидкого аммиака поглощается большое

количество теплоты), в медицине, в быту, а также при производстве азотной кислоты.

N_2O применяется в качестве средства для ингаляционного наркоза в сочетании с другими препаратами (из-за недостаточно сильного обезболивающего действия). Так как после применения этого соединения почти не бывает осложнений, его можно назвать самым безопасным средством для наркоза. Также иногда используется для улучшения технических характеристик двигателей внутреннего сгорания.

NO_2 используют в производстве серной и азотной кислот, в качестве окислителя в жидком ракетном топливе и смесевых взрывчатых веществах.

Важное значение в поддержании плодородия почв имеют азотные минеральные удобрения (натриевая $NaNO_3$, калийная KNO_3 , кальциевая $Ca(NO_3)_2$ селитры, а также сульфат и нитрат аммония).

Органические взрывчатые вещества на основе азота используют для прокладки тоннелей в горах (тротил, нитроглицерин).

4.3. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

4.3.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

В поисках эликсира молодости и попытках получения *золота* алхимик XVII столетия Г. Бранд из Гамбурга пытался изготовить «философский камень» из мочи. Для этой цели он выпарил большое количество её и полученный после упаривания сиропообразный остаток подверг сильному прокаливанию в смеси с песком и древесным углём без доступа воздуха.

В результате Г. Бранд получил вещество, обладающее необыкновенными свойствами: оно светилось в темноте; брошенное в кипящую воду, выделяло пары, загоравшиеся на воздухе с выделением густого белого дыма, растворявшегося в воде с образованием кислоты. За способность светиться в темноте фосфор и получил своё название, составленное из двух греческих слов: «фос» – свет и «феро» – несущий. Буквально «фосфор» – светоносец.

После открытия ещё сто лет фосфор был редким и дорогим веществом, так как содержание в моче его ничтожно мало, а добывание сложно. И лишь после 1771 г., когда шведский химик К. Шееле разработал способ получения фосфора из костей, стало возможным получение его в значительных количествах.

4.3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В свободном состоянии фосфор в природе не встречается вследствие лёгкой окисляемости. В земной коре содержание фосфора в виде соединений составляет 0,12%. Основными природными соединениями фосфора являются фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и апатит, содержащий, кроме $Ca_3(PO_4)_2$, ещё CaF_2 или $CaCl_2$.

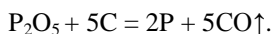
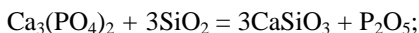
8. Аллотропические видоизменения фосфора

Модификации	Белый	Красный	Чёрный
Получение	При быстром охлаждении паров фосфора	Нагреванием белого фосфора без доступа воздуха при $t = 250...300\text{ }^{\circ}\text{C}$ или под действием света (очень медленно)	Нагреванием белого фосфора до $200...220\text{ }^{\circ}\text{C}$ под очень высоким давлением
Внешний вид	Белая прозрачная воскообразная масса или прозрачные кристаллы	От оранжевого и ярко-красного цвета до коричневого и чёрно-фиолетового	По виду похож на графит, жирен на ощупь
Структура	Молекулярная кристаллическая решётка, в узлах которой находятся тетраэдрические молекулы P_4 . Связи между атомами непрочные	В структуре существуют связанные между собой бесконечные цепи из тетраэдров P_4	Состоит из слабо связанных между собой гофрированных слоёв. Каждый атом P связан ковалентными связями с тремя соседями
Способность окисляться	На воздухе очень быстро окисляется и при этом светится в темноте	На воздухе окисляется очень медленно, не светится в темноте	Практически негорюч
Свойства	Плотность $1,83\text{ г/см}^3$. На холоду – хрупкий, при $t > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ – мягкий. Не растворяется в воде, хорошо растворим в сероуглероде, летучий. Сильный яд! Весьма реакционноспособен	Плотность $2,0...2,4\text{ г/см}^3$. Не растворяется в воде и сероуглероде, не ядовит. Промежуточная химическая активность	Плотность $2,7\text{ г/см}^3$. Полупроводник, нетоксичен. Наименее реакционноспособная модификация

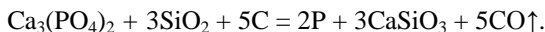
Кроме того, большое количество фосфора содержится в костях позвоночных животных в основном в виде соединений $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. А также фосфор входит в состав нуклеиновых кислот в виде кислотного остатка фосфорной кислоты. В таблице 8 представлены аллотропические видоизменения фосфора и их характеристики.

4.3.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Получают фосфор восстановлением без доступа воздуха измельчённых фосфоритов или апатита коксом в присутствии SiO_2 в электропечах при $1300 \dots 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции:



Суммарное уравнение:



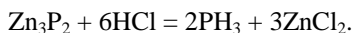
Образующиеся пары фосфора конденсируются на охлаждаемой поверхности в виде белого фосфора и собираются под слоем нагретой воды ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). В случае присутствия в шихте оксидов железа в качестве побочного продукта получается феррофосфор – сплав фосфидов Fe_2P и Fe_3P .

4.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свободный фосфор весьма активен и непосредственно реагирует со многими простыми веществами с выделением большого количества теплоты (табл. 9).

4.3.5. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Фосфин PH_3 – бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовит. Хорошо растворим в органических растворителях. В отличие от аммиака малорастворим в воде и практически не образуется из простых веществ. Получают фосфин взаимодействием фосфора с водными растворами щелочей (табл. 9) или действием соляной кислоты на фосфиды металлов:



Основные свойства у фосфина выражены слабее, чем у аммиака. Он образует соли только с наиболее сильными кислотами (HCl , HClO). Соли фосфония – непрочные соединения, разлагаются водой с образованием фосфина.

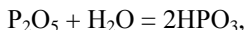
9. Химические свойства фосфора

Свойство	Реакция
<i>Фосфор – окислитель</i>	
Взаимодействие с металлами	$P + 3Na = Na_3P$
<i>Фосфор – восстановитель</i>	
Взаимодействие с более электроотрицательными неметаллами (O_2 , S, галогенами); при их избытке получают соединения фосфора пятивалентного, при недостатке – трёхвалентного	$4P + 3O_2 = 2P_2O_3$ (при медленном окислении или недостатке O_2) $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ (при сгорании в избытке O_2) с йодом только: $2P + 3I_2 = 2PI_3$
Взаимодействие с кислотами-окислителями (азотной и серной)	$2P + 5H_2SO_4 =$ $= 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$
<i>Реакции диспропорционирования</i>	
Взаимодействует с водными растворами щелочей при нагревании	$4P + 3KOH + 3H_2O =$ $= PH_3 + 3KH_2PO_2$

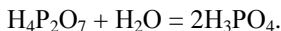
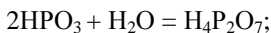
Оксиды фосфора. Важнейшие оксиды: P_2O_3 и P_2O_5 .

P_2O_3 – фосфористый ангидрид – белые кристаллы, плавящиеся при 23,8 °С. Реакция с водой протекает медленно с образованием фосфористой кислоты H_3PO_3 .

P_2O_5 – фосфорный ангидрид – белый порошок, без запаха, сильнейший дегидратирующий реагент. По интенсивности осушающего действия он намного превосходит такие поглотители влаги, как $CaCl_2$, $NaOH$, H_2SO_4 и др. При гидратации P_2O_5 сначала образуется метафосфорная кислота:



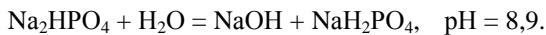
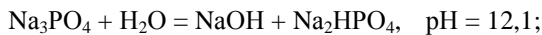
дальнейшая гидратация которой последовательно приводит к пирофосфорной и ортофосфорной кислотам:



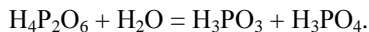
P_2O_3 и P_2O_5 являются типичными кислотными оксидами и взаимодействуют с основаниями и основными оксидами.

Кислоты фосфора. H_3PO_4 – ортофосфорная кислота – бесцветные, легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. В водной среде H_3PO_4 – кислота средней

силы. В водном растворе ортофосфаты – соли фосфорной кислоты – подвергаются гидролизу, причём рН среды при переходе от средней соли к кислой закономерно снижается.

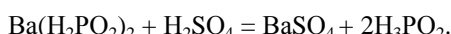


H₄P₂O₆ – фосфорноватая кислота (гексаоксодифосфорная). Кислота средней силы, все её четыре атома водорода могут быть замещены на металл. При нагревании её водных растворов кислота, присоединяя воду, распадается:



Растворы её солей – гипофосфатов – в воде вполне устойчивы. Из гипофосфатов в воде хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов.

H₃PO₂ – фосфорноватистая (диоксофосфорная) кислота – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Её можно получить в свободном состоянии вытеснением из солей – гипофосфитов, например:



H₃PO₂ – сильная кислота. Эта кислота и её соли гипофосфиты являются сильнейшими восстановителями.

Существуют и другие кислоты, содержащие фосфор: монодифосфорная H₃PO₅, динифосфорная H₄P₂O₈, тетраметафосфорная (HPO₃)₄, пирофосфорная H₄P₂O₇ и др.

4.3.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Фосфор применяется в спичечном производстве (красная модификация), в металлургии, для получения полупроводников, в сельском хозяйстве (для уничтожения насекомых-вредителей фосфорорганическими препаратами), с целью образования дымовых завес белым фосфором снаряжают боеприпасы.

4.4. МЫШЬЯК

Подобно фосфору, мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях, из которых наиболее устойчивая – это металлический, или серый, мышьяк. Он представляет собой серо-стальную хрупкую кристаллическую массу с металлическим блеском на свежем изломе. Обладает металлической электрической проводимостью. В воде мышьяк нерастворим. При сильном нагревании сгорает, образуя белый оксид As₂O₃ и распространяя характерный чесночный запах. При комнатной температуре он окисляется очень медленно.

Свободный мышьяк и все его соединения – сильные яды! На этом свойстве основано применение соединений мышьяка в сельском хозяйстве для уничтожения вредных насекомых и грызунов.

4.5. СУРЬМА

Одна из модификаций элемента, кристаллическая сурьма, представляет собой серебристо-белые кристаллы, обладающие металлическим блеском, однако отличается от других металлов хрупкостью и меньшей тепло- и электропроводностью.

Применяется для придания твёрдости сплавам, а соединения сурьмы используют при производстве спичек и в резиновой промышленности.

4.6. ВИСМУТ

Висмут – блестящий розовато-белый хрупкий металл, не окисляющийся на воздухе при комнатной температуре. Однако при сильном нагревании сгорает, образуя оксид Bi_2O_3 . Применяется в энергетических ядерных реакторах в качестве теплоносителя. В составе сплавов применяется в автоматических огнетушителях в качестве припоев.

5. ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В VIA группу входят: кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po. Сверху вниз в подгруппе от кислорода к полонию неметаллические свойства уменьшаются, а металлические увеличиваются. Из всех элементов данной подгруппы металлом является только полоний. Он радиоактивен и имеет как природные, так и искусственно полученные изотопы.

Основные свойства элементов представлены в табл. 10.

Внешний уровень кислорода состоит только из двух подуровней – 2s и 2p. На «распаривание» электронов требуются большие энергетические затраты, не компенсируемые энергией образования новых ковалентных связей. Однако для кислорода, имеющего неподелённые электронные пары, возможно образование ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму.

10. Основные характеристики элементов шестой группы

Характеристики	Элементы				
	O	S	Se	Te	Po
Содержание в земной коре, %	47	0,1	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-14}$
Радиус атома, нм	0,066	0,105	0,116	0,143	0,176
Потенциал ионизации, В	14,5	10,5	9,8	8,6	7,8
Электроотрицательность	3,5	2,6	2,48	2,01	1,76
Плотность, г/см ³	1,27 (для тв. O ₂)	2,07 (ромб.)	4,82	6,68	9,32
Температура плавления, °С	-218,7	112,8	217	450	282
Электронная структура внешнего слоя	2s ² 2p ⁴	3s ² 3p ⁴	4s ² 4p ⁴	5s ² 5p ⁴	6s ² 6p ⁴
Степень окисления	-2, -1, +1, +2	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6	-2, +2, +4, +6

У атомов остальных элементов подгруппы кислорода на внешних энергетических уровнях имеются вакантные ячейки d-подуровня, поэтому они могут распаривать электроны с s- и p-подуровней и переносить их на d-подуровень. Таким образом, высшая валентность элементов равна VI.

Элементы подгруппы кислорода образуют с водородом соединения состава RH_2 , а с кислородом кислотные оксиды вида $-RO_2$ и RO_3 . Оксидам соответствуют кислоты H_2RO_3 и H_2RO_4 . От серы к теллуру кислотные свойства RH_2 усиливаются, а сила кислот H_2RO_4 в этом же ряду уменьшается.

5.2. КИСЛОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

5.2.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Издавна процессы горения и дыхания привлекали внимание учёных. Первые указания на то, что не весь воздух, а лишь «активная» его часть поддерживает горение, обнаружены в китайских рукописях VII в. В XV в. Леонардо да Винчи рассматривал воздух как смесь двух газов, только один из которых расходуется при горении и дыхании. В конце XVIII в. произошло окончательное открытие кислорода, входящего в состав воздуха. Почти одновременно кислород получили К. Шееле (1769) путём прокаливания селитр (KNO_3 , $NaNO_3$), двуокиси марганца MnO_2 и других веществ и Дж. Пристли (1774) при нагревании сурика Pb_3O_4 и оксида ртути HgO . В 1775 г. А. Лавуазье на основе широких экспериментальных исследований установил, что кислород является составной частью воздуха, а горение и дыхание – это процессы взаимодействия веществ с данным элементом. Поскольку кислород входит в состав кислот, Лавуазье назвал его *oxugene*, т.е. «образующий кислоты» (от греч. *oxus* – кислый и *gennaio* – рождаю; отсюда и русское название «кислород»).

5.2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

При нормальных условиях кислород – газ без цвета, запаха и вкуса, сгущающийся при $-182,9$ °C и нормальном давлении в бледно-синюю жидкость, которая при $-218,7$ °C затвердевает, образуя синие кристаллы. Плотность газообразного кислорода (при 0 °C и нормальном давлении) $1,42897$ г/дм³. Кислород мало растворим в воде: при 20 °C и 1 атм в 1 дм³ воды растворяется $0,031$ дм³, а при 0 °C – $0,049$ дм³ O_2 .

Кислород – самый распространённый химический элемент на Земле. В связанном виде кислород входит в состав водной оболочки Земли – гидросферы. Массовая доля его составляет 85,82%. В свободном состоянии в атмосфере он занимает второе место (23,15% по массе) после азота.

Кислород стоит на первом месте и по числу образуемых им минералов (более 1300 разновидностей); среди минералов, содержащих кисло-

род, преобладают силикаты (полевые шпаты, слюды и другие), оксиды железа, кварц, карбонаты и сульфаты. В живых организмах в среднем около 70% кислорода; он входит в состав большинства важнейших органических соединений (белков, жиров, углеводов и т.д.) и в состав неорганических соединений скелета.

Природный кислород состоит из трёх стабильных изотопов: ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,04%) и ^{18}O (0,2%).

5.2.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Существует три основных способа получения кислорода: химический, электролизный (электролиз воды) и физический (разделение воздуха).

Химический способ изобретён ранее других. Кислород можно получать, например, из бертолетовой соли KClO_3 , KMnO_4 , Ca_2PbO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и других веществ при нагревании и добавлении катализаторов. Химический способ получения кислорода малопроизводителен и дорог, промышленного значения не имеет и используется лишь в лабораторной практике:



Электролизный способ состоит в пропускании постоянного электрического тока через воду, в которую для повышения её электропроводности добавлен раствор едкого натра (NaOH). При этом вода разлагается на кислород и водород. Кислород собирается около анода электролизёра, а водород – около катода. Этим способом кислород добывают как побочный продукт при производстве водорода:



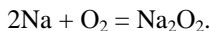
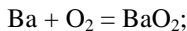
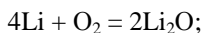
Разделение воздуха является основным способом получения кислорода в современной технике и называется фракционной перегонкой воздуха. Воздух сначала переводят в жидкое состояние, а потом его испаряют. Первым испаряется азот, в жидкой фракции остается почти чистый кислород.

5.2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

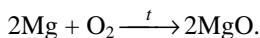
Молекула кислорода, состоящая из 2 атомов, характеризуется большой прочностью. При комнатной температуре его диссоциация на атомы ничтожна. Кислород образует химические соединения со всеми элементами, кроме лёгких инертных газов. Будучи наиболее активным (после фтора) неметаллом, кислород взаимодействует с большинством элементов непосредственно; исключения составляют тяжёлые инертные газы, галогены, золото и платина; их соединения с кислородом получают косвенно

ным путём. Как правило, реакции окисления сопровождаются выделением энергии.

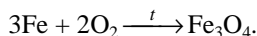
Очень активно с кислородом взаимодействуют щелочные и щёлочноземельные металлы с образованием оксидов и пероксидов:



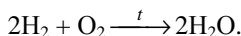
С остальными металлами кислород взаимодействует при нагревании, выделяя большое количество теплоты и света:



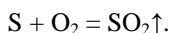
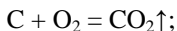
Некоторые металлы в обычных условиях окисляются лишь с поверхности, так как образующаяся оксидная плёнка защищает металл. При повышении температуры окисление ускоряется. Например, при нормальных условиях железо окисляется довольно медленно, а при температуре красного каления (~400 °C) железные стружки сгорают в кислороде:



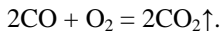
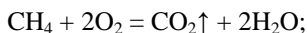
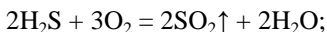
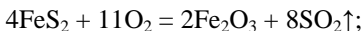
С водородом при обычных температурах кислород реагирует крайне медленно, выше 550 °C эта реакция идёт со взрывом:



С другими неметаллами образует соответствующие оксиды:

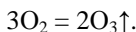


Со сложными веществами:



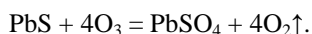
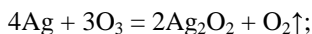
Озон представляет собой аллотропное видоизменение кислорода. Молекула состоит из 3 атомов – O_3 . При обычных условиях озон – бесцветный газ с характерным запахом. От кислорода его можно отделить сильным охлаждением: озон конденсируется в синюю жидкость, кипящую при $-111,9$ °C.

Получают озон в озонаторах действием тихих электрических разрядов на кислород:

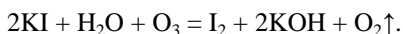


Озон – неустойчивое вещество, распад его самопроизволен. В атмосфере образуется при электрических разрядах.

Озон – сильный окислитель. Он окисляет металлы (кроме золота и платиновых металлов) и большинство неметаллов. Взаимодействует с низшими оксидами, переводя их в высшие, сульфиды металлов – в сульфаты:



Качественной реакцией на озон является реакция:



5.2.5. ПРИМЕНЕНИЕ

Кислород используют в процессах газопламенной обработки металлов, в сварке, кислородной резке, в химической промышленности при получении искусственного жидкого топлива, смазочных масел, азотной и серной кислот, метанола, аммиака и других химических продуктов. Жидкий кислород применяют при взрывных работах, в реактивных двигателях и в лабораторной практике в качестве хладагента.

Заклѳченный в баллоны чистый кислород используют для дыхания на больших высотах, при космических полѳтах, при подводном плавании и др. В медицине кислород дают для вдыхания тяжѳло больным, применяют для приготовления кислородных, водяных и воздушных (в кислородных палатках) ванн, для внутримышечного введения и т.п.

Озон применяют для дезинфекции воздуха, обеззараживания воды.

5.3. СЕРА И Еѳ СОЕДИНЕНИЯ

5.3.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Сера в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с древнейших времѳн, как способ избавиться от злых духов при религиозных обрядах, как необходимый компонент зажигательных смесей для военных целей, как средство для лечения кожных заболеваний и др.

Элементарную природу серы установил в 1789 г. А. Лавуазье и включил еѳ в список неметаллических простых тел. В 1822 г. Э. Мичерлих обнаружил аллотропию серы.

5.3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Сера – твёрдое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропных модификаций. Ромбическая α -S лимонно-жёлтого цвета (плотность = 2,07 г/см³, $t_{\text{пл}} = 112,8$ °C) устойчива ниже 95,6 °C. Моноклинная β -S медово-жёлтого цвета ($t_{\text{пл}} = 119,3$ °C, плотность = 1,96 г/см³) устойчива между 95,6 °C и температурой плавления. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S₈.

При плавлении сера превращается в подвижную жёлтую жидкость, которая выше 160 °C бурет, а около 190 °C становится вязкой тёмно-коричневой массой. Выше 190 °C вязкость уменьшается, а при 300 °C сера вновь становится жидкотекучей. Это обусловлено изменением строения молекул: при 160 °C кольца S₈ начинают разрываться, переходя в открытые цепи; дальнейшее нагревание выше 190 °C уменьшает среднюю длину таких цепей. С увеличением температуры в парах серы число атомов в молекуле постепенно уменьшается: S₈ → S₆ → S₄ → S₂ → S.

Если расплавленную серу, нагретую до 250...300 °C, влить тонкой струёй в холодную воду, то получается коричнево-жёлтая упругая масса (пластическая сера). Она лишь частично растворяется в сероуглероде, в осадке остаётся рыхлый порошок.

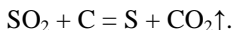
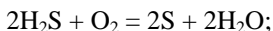
Сера – плохой проводник электричества и тепла. В воде она практически нерастворима, хорошо растворяется в органических растворителях, относится к весьма распространённым химическим элементам и встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в виде соединений – сульфидов, полисульфидов, сульфатов. Сульфиды некоторых металлов (PbS, ZnS, Cu₂S) являются ценными рудами. Общее содержание серы в земной коре – 0,1%.

Вода морей и океанов содержит сульфаты натрия, магния, кальция. Соединения серы содержатся в организмах растений и животных.

Природная сера состоит из четырёх стабильных изотопов: ³²S (95,02%), ³³S (0,75%), ³⁴S (4,21%), ³⁶S (0,02%). Получены также искусственные радиоактивные изотопы.

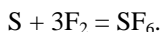
5.3.3. ПОЛУЧЕНИЕ

Элементарную серу получают из самородной серы, а также неполным окислением сероводорода и восстановлением сернистого ангидрида:

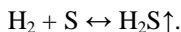


5.3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Конфигурация внешних электронов атома серы $3s^2 3p^4$. В соединениях сера проявляет степени окисления -2 , $+4$, $+6$, реже $+2$. Сера химически активна и особенно легко при нагревании соединяется почти со всеми элементами, за исключением N_2 , I_2 , Au , Pt и инертных газов. При химических реакциях может быть окислителем или восстановителем. С более электроотрицательными элементами она является восстановителем, а с менее электроотрицательными элементами – окислителем. С кислородом на воздухе выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ образует оксиды: SO_2 – сернистый ангидрид и SO_3 – серный ангидрид, из которых получают соответственно сернистую и серную кислоты, а также их соли сульфиты и сульфаты. Уже на холоду сера энергично соединяется с F_2 :

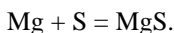


При нагревании реагирует с хлором и бромом, йодиды серы неустойчивы. При повышении температуры ($150\dots 200\text{ }^\circ\text{C}$) наступает обратимая реакция с H_2 с получением сернистого водорода:



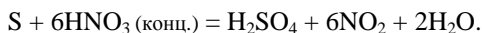
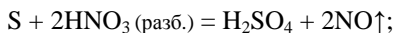
Сера образует также многосернистые водороды общей формулы H_2S_n , так называемые сульфаны. Известны многочисленные сераорганические соединения.

При нагревании сера взаимодействует с металлами, образуя соответствующие сернистые соединения (сульфиды) и многосернистые металлы (полисульфиды):



При температуре $800\dots 900\text{ }^\circ\text{C}$ пары серы реагируют с углеродом, образуя сероуглерод CS_2 . Соединения серы с азотом (N_4S_4 и N_2S_5) могут быть получены только косвенным путём.

Сера взаимодействует с кислотами-окислителями (реакции идут при нагревании):



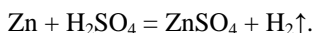
С растворами щелочей при нагревании идёт реакция диспропорционирования:



Серная кислота. Одним из важнейших соединений серы является серная кислота – это бесцветная, маслянистая, тяжёлая жидкость, затвер-

девающая при 10,4 °С, гигроскопична. При поглощении воды выделяется большое количество тепла. Серная кислота является энергичным окислителем; её окислительные свойства проявляются при взаимодействии со многими веществами.

Взаимодействие серной кислоты с металлами проходит различно в зависимости от её концентрации. Разбавленная серная кислота окисляет своим ионом водорода. Поэтому она реагирует только с теми металлами, которые стоят в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода:

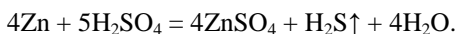
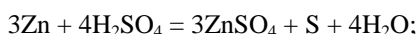


Свинец, кальций, стронций, барий не растворяются в разбавленной кислоте, так как на их поверхности образуются нерастворимые или мало-растворимые сульфаты, и реакция прекращается.

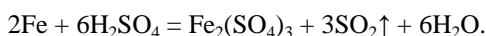
Концентрированная серная кислота является окислителем за счёт S^{6+} . Она окисляет металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до серебра включительно. Продукты её восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и от условий (концентрации кислоты, температуры). При взаимодействии с малоактивными металлами, например с медью, кислота восстанавливается до SO_2 :



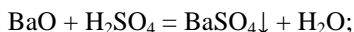
При взаимодействии с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как диоксид серы, так и свободная сера и сероводород. Так, при взаимодействии с цинком могут протекать реакции:

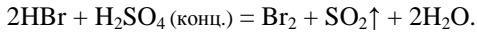
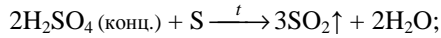
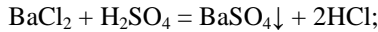
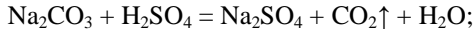
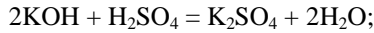


На холоде концентрированная серная кислота не взаимодействует с алюминием, хромом, железом, так как на их поверхности образуется устойчивая оксидная плёнка, которая препятствует растворению металла. Однако при нагревании возможны реакции:



Серная кислота реагирует с оксидами металлов, с основаниями, с солями более слабых и более летучих кислот, с неметаллами, окисляет сложные вещества:





5.3.5. ПРИМЕНЕНИЕ

Сера применяется в первую очередь для получения серной кислоты; в бумажной промышленности; в сельском хозяйстве (для борьбы с болезнями растений, главным образом винограда и хлопчатника); в резиновой промышленности (вулканизирующий агент); в производстве красителей и светящихся составов; для получения чёрного (охотничьего) пороха; в производстве спичек; в медицине.

Серная кислота используется в производстве минеральных удобрений, для получения разнообразных минеральных кислот и солей, всевозможных органических продуктов, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Самым крупным потребителем серной кислоты является производство минеральных удобрений – суперфосфата и сульфата аммония.

5.4. СЕЛЕН

Селен мало распространён в природе ($6 \cdot 10^{-5}\%$ масс. в земной коре). Твёрдый селен имеет несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивой модификацией является серый селен – хрупкие кристаллы с металлическим блеском. Красный селен представляет собой менее устойчивую аморфную модификацию в виде красно-бурого порошка.

Селен – менее активное вещество, чем сера. Однако его соединения по свойствам похожи на соединения серы.

Применяют селен в полупроводниковой технике, в качестве мощного источника γ -излучения для дефектоскопии, в медицине.

5.5. ТЕЛЛУР

Теллур – хрупкое серебристо-белое вещество с металлическим блеском. В тонких слоях на просвет красно-коричневый, в парах – золотисто-жёлтый. Содержание в земной коре – $10^{-6}\%$ (масс.).

Химически теллур менее активен, чем сера. Он растворяется в щелочах, поддается действию азотной и серной кислот, но в разбавленной соляной кислоте растворяется слабо. С водой металлический теллур начинает реагировать при 100 °С, а в виде порошка он окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, образуя TeO_2 .

Теллур используют в производстве сплавов свинца с повышенной пластичностью и прочностью (применяемых, например при производстве кабелей), при производстве свинцово-кислотных аккумуляторов, при производстве термоэлектрогенераторов с весьма высоким (до 72...78%) КПД.

Большое значение получили сплавы КРТ (кадмий–ртуть–теллур), которые обладают особыми характеристиками для обнаружения излучения от стартов ракет.

Сплав теллура применяется в перезаписываемых компакт-дисках для создания деформируемого отражающего слоя.

Все соединения селена и теллура ядовиты!

5.6. ПОЛОНИЙ

Элемент открыт в 1898 г. супругами П. Кюри и М. 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 М. Склодовской-Кюри – Польши (Polonia).

Полоний – мягкий серебристо-белый радиоактивный металл. Известны 33 изотопа полония в диапазоне массовых чисел от 188 до 220. Изотоп ^{210}Po , например, высокотоксичен, имеет период полураспада 138 дней и 9 часов. Брать его руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и, возможно, всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы.

В природе полоний всегда присутствует в урановых и ториевых минералах. Изотоп ^{210}Po содержится также в табаке и табачном дыме.

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 изотопа ^{210}Po выделяет около 1320 Вт тепла. Изотоп ^{210}Po в сплавах с бериллием и бором применяется для изготовления компактных и очень мощных нейтронных источников, практически не создающих γ -излучения.

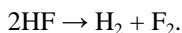
6. ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В VIIA группу входят: фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. На внешнем энергетическом уровне атомы галогенов имеют 7 электронов, их электронная конфигурация ns^2np^5 . Они легко присоединяют по одному электрону, проявляя степень окисления -1 . Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с металлами и водородом. Атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять положительные степени окисления: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Фтор, как самый электроотрицательный элемент, в своих соединениях проявляет степень окисления только -1 .

6.2. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Фтор. О его существовании догадывались многие химики конца XVIII – начала XIX вв. «Фторос» – разрушение, гибель (греч.). В 1771 г. К. Шееле получил HF. Сам фтор был открыт в 1886 г. французским химиком А. Муассаном электролизом безводного фтороводорода:

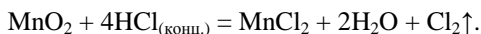


11. Основные характеристики элементов седьмой группы

Характеристики					
	F	Cl	Br	I	At
Содержание в земной коре, %	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	–
Радиус атома, нм	0,119	0,167	0,182	0,216	0,144
Электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5	2,5
Плотность, г/см ³	1,562	1,564	3,105	3,970	–
Температура плавления, °C	–219,7	–101,03	–7,25	113,6	302
Электронная структура внешнего слоя	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
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, +1, 0, +5, +3, +7

Однако в присутствии комиссии фтор получить не удалось из-за слишком тщательной очистки фтороводорода. Дело в том, что сам фтороводород не электропроводен (связь ковалентно-полярная), электропроводность обеспечивается присутствием KF, который образует с HF комплекс $KF + HF \rightarrow KNHF_2$. Ион HF_2^- достаточно устойчив, поэтому расплав HF, содержащий KF, содержит ионы K^+ и HF_2^- , которые и обеспечивают электропроводность. Через 20 лет за открытие фтора А. Муассан получил Нобелевскую премию.

Хлор. Впервые хлор был получен и описан К. Шееле в 1774 г. Получен он был действием концентрированной соляной кислоты на пиролюзит ($MnO_2 \cdot H_2O$):



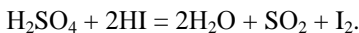
Однако ни сам Шееле, ни его современники не считали этот газ самостоятельным химическим элементом. После победы кислородной теории А. Лавуазье над теорией флогистона хлор стали считать оксидом ещё неоткрытого элемента мурия (А. Лавуазье, К. Бертолле, Г. Дэви). После 3-х лет попыток получить мурий Г. Дэви пришёл к выводу, что это – простое вещество. В 1811 г. Ж.Л. Гей-Люссак назвал его хлором. Считается, что первооткрывателем хлора был К. Шееле.

Бром. Впервые был получен Ю. Либихом, но он «проглядел» открытие, приняв бром за смесь хлора и йода. Поэтому открытие принадлежит французу А. Балару (30 ноября 1825 г.).

Балар А. при обработке хлорной водой щёлока из золы морских водорослей выделил красно-бурую жидкость с резким, неприятным запахом. Балар предположил, что это вещество хлорид йода и тщетно пытался обнаружить йод. Однако ему не удалось разложить это вещество. Изучив физические и химические свойства нового вещества, Балар пришёл к выводу, что обнаружил новое простое вещество, очень похожее на хлор и йод по его химическим свойствам, образующее аналогичные соединения, но имеющее различия в физических свойствах и химическом поведении.

Балар А. назвал новое вещество муридом (от латинского слова *muria* – рассол). Но впоследствии было предложено для этого вещества другое название – бром (от греческого слова «бромос» – зловонный, дурно пахнущий). В то время соляная кислота называлась муриевой, а соли её – муриатами, так что название, предложенное А. Баларом, могло привести к недоразумениям.

Йод. Открыт в 1811 г. французским химиком-селитроваром Б. Куртуа.

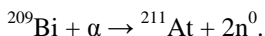


Куртуа обнаружил, что фиолетовые пары йода при охлаждении оседают в виде чёрных с металлическим блеском кристаллов, новое вещество

соединяется с водородом, фосфором, металлами, а с аммиаком образует крайне взрывчатое вещество.

Новое вещество привлекло внимание двух знаменитых учёных – французского Ж.Л. Гей-Люссака и английского Г. Дэви, которые независимо друг от друга изучали его свойства. Учёные пришли к выводу, что открытое Куртуа вещество новый элемент. Гей-Люссак назвал его йодом, а Дэви – йодином («йозэйдэс» – «фиолетовый», древнегреч.). Во всём мире прижилось первое название и лишь в Англии йод называют йодином.

Астат. Получен в 1940 г. американскими учёными Т.Д. Корсоном, У.К. Макензи и Э. Сегре:



6.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

F_2 – бесцветный, трудно сжижающийся газ; Cl_2 – жёлто-зелёный, легко сжижающийся газ с резким удушливым запахом; Br_2 – жидкость красно-бурого цвета; I_2 – кристаллическое вещество фиолетового цвета. Галогены обладают небольшой растворимостью в воде. Раствор хлора в воде называется хлорной водой. Галогены хорошо растворяются в органических растворителях, образуя окрашенные растворы. Например, хлор растворяется в тетрахлорометане, образуя жёлтый раствор, бром образует красный раствор, а йод – фиолетовый.

Фтор широко распространённый в природе элемент. Процентное содержание его в земной коре приближается к содержанию таких элементов, как азот, сера, хром, марганец, фосфор. Промышленное значение имеют, однако, только два фтористых минерала – плавиковый шпат и криолит. Кроме того, фтор входит в сравнительно небольшом количестве в состав апатитов. При переработке природных фосфатов на искусственные удобрения в качестве побочных продуктов получают фтористые соединения.

В земной коре **хлор** самый распространённый галоген. Хлор очень активен – он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений в составе минералов: галита NaCl , сильвина KCl , сильвинита $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$, бишофита $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлита $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинита $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Самые большие запасы хлора содержатся в составе солей вод морей и океанов. Человеческий организм содержит 0,25% ионов хлора по массе. В организме человека и животных хлор содержится в основном в межклеточных жидкостях (в том числе в крови) и играет важную роль в регуляции осмотических процессов, а также в процессах, связанных с работой нервных клеток.

Бром широко распространён в природе и в рассеянном состоянии встречается почти повсеместно. Почти все соединения брома растворимы в воде и поэтому легко выщелачиваются из горных пород. Как примесь, он есть в сотнях минералов. Но собственных минералов брома мало потому, что его ионный радиус очень большой и ион брома не может надёжно закрепиться в кристаллической решётке других элементов вместе с катионами средних размеров. Некоторые растения активно накапливают бром. Это в первую очередь бобовые – горох, фасоль, чечевица, а также морские водоросли. В море сосредоточена большая часть брома.

Йод – элемент редкий. У йода есть одна особенность – крайняя рассеянность в природе. Будучи далеко не самым распространённым элементом, йод присутствует практически везде. Находится в виде йодидов в морской воде, присутствует в живых организмах, больше всего в водорослях. Известен в природе также в свободной форме в качестве минерала, но такие находки единичны, – в термальных источниках Везувия и на о. Вулькано (Италия). Йод входит в состав одного из важнейших гормонов – тироксина, который вырабатывается щитовидной железой. Недостаток йода вызывает нарушение в обмене веществ и вызывает зобную болезнь, тормозит развитие организма человека, приводит к расстройству нервной системы. Йод – токсичное вещество. Смертельная доза 2...3 г. Вызывает поражение почек и сердечно-сосудистой системы. При вдыхании паров йода появляется головная боль, кашель, насморк, может быть отёк лёгких.

Астат является наиболее редким элементом 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 радионуклиды (^{215}At , ^{218}At и ^{219}At) входят в состав радиоактивных рядов ^{235}U и ^{238}U . Астат получают только искусственно. В основном изотопы астата получают облучением металлических висмута или тория α -частицами высокой энергии с последующим отделением астата соосаждением, экстракцией, хроматографией или дистилляцией.

6.4. ПОЛУЧЕНИЕ

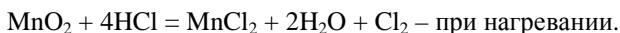
Фтор – может быть получен только путём электролиза. В настоящее время используют электролиз расплава смеси KF и HF в никелевом электролизере (катод) с графитовым анодом. Электролизёр снабжён пористой диафрагмой для предотвращения смешивания фтора и водорода. Полученный фтор хранят в никелевых баллонах.

Хлор – в промышленности получают при электролизе водных растворов хлоридов натрия или калия:



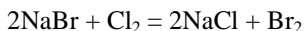
Полученный хлор осушают концентрированной серной кислотой, сжижают под давлением и хранят в стальных баллонах.

В лаборатории для получения хлора используют окисление соляной кислоты различными окислителями, например:

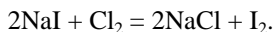


В качестве окислителей используются также $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, KMnO_4 , PbO_2 .

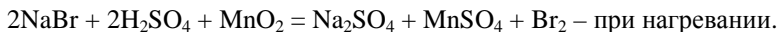
Бром и йод – получают в промышленности вытеснением их газообразным хлором из подземных рассолов (бром):



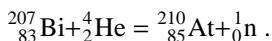
или из золы морских водорослей и попутных буровых вод (йод):



В лаборатории бром и йод получают по реакции:

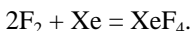


Астат получен искусственно по ядерной реакции:

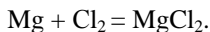
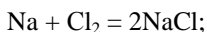
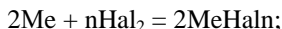


6.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Взаимодействие с ксеноном. Наибольшей химической активностью обладает фтор, это сильнейший окислитель, который реагирует даже с инертными газами:



2. Взаимодействие с металлами. Все галогены взаимодействуют практически со всеми простыми веществами, наиболее энергично протекает реакция с металлами. Фтор при нагревании реагирует со всеми металлами, включая золото и платину, на холоде взаимодействует с щелочными металлами, свинцом и железом. Хлор, бром и йод при обычных условиях реагируют со щелочными металлами, а при нагревании – с медью, железом и оловом. В результате взаимодействия образуются галогениды, которые являются солями:



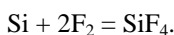
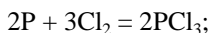
Галогены в этой реакции проявляют окислительные свойства.

3. Взаимодействие с водородом. При обычных условиях фтор реагирует с водородом в темноте со взрывом, взаимодействие с хлором протекает на свету, бром и йод реагируют только при нагревании, причём реакция с йодом обратима.

Реакция	Характер и условия протекания
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{F}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{г.})$	Протекает со взрывом
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{г.})$	Протекает со взрывом на свету, но медленно в темноте
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{Br}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{г.})$	Протекает только при нагревании и в присутствии катализатора
$\text{H}_2(\text{г.}) + \text{I}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{г.})$	Протекает медленно даже при нагревании

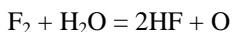
Галогены в этой реакции проявляют окислительные свойства.

4. Взаимодействие с неметаллами. С кислородом и азотом галогены непосредственно не взаимодействуют, реагируют с серой, фосфором, кремнием, проявляя окислительные свойства, химическая активность у брома и йода выражена слабее, чем у фтора и хлора:

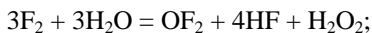


5. Взаимодействие с водой:

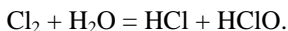
а) вода горит во фторе



или



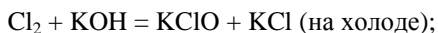
б) Cl_2 и Br_2 реагируют с водой с образованием кислот



Эта реакция является реакцией диспропорционирования, где галоген одновременно является окислителем и восстановителем.

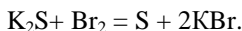
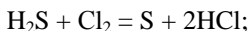
6. Взаимодействие со щелочами.

Галогены диспропорционируют в растворах щелочей:

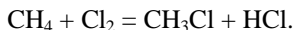


Гипобромид-ион существует только при температуре ниже 0°C , гипойодит-ион в растворах не существует.

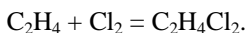
7. Взаимодействие с сероводородом. Галогены способны отнимать водород от других веществ. В сероводороде и сульфидах они способны замещаться на серу:



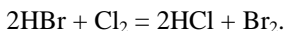
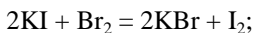
8. Реакция замещения водорода в предельных углеводородах:



Реакция присоединения к непредельным углеводородам:



9. Взаимное замещение галогенов. Реакционная способность галогенов снижается при переходе от фтора к йоду, поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из галогеноводородных кислот и их солей:



10. Галогеноводороды, кроме HF, проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от HCl к HI :



6.6. ПРИМЕНЕНИЕ

Галогены широко применяются в химической промышленности.

Фтор используют для получения некоторых ценных фторопроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами, как, например, смазочных веществ, выдерживающих высокую температуру; пластической массы, стойкой к химическим реагентам (тефлон); жидкостей для холодильных машин (фреонов, или хладонов).

Хлор служит для приготовления многочисленных неорганических и органических соединений. Его применяют в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов и др. Большое количество хлора используется для отбеливания тканей и целлюлозы, идущей на изготовление бумаги.

Бром необходим для выработки различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромида серебра, потребляемого при производстве фотоматериалов.

Йод применяют в медицине в виде так называемой йодной тинктуры (раствор йода в этиловом спирте), превосходного антисептического и

кровоостанавливающего средства. Кроме того, йод входит в состав ряда фармацевтических препаратов.

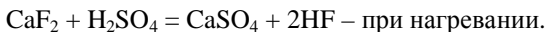
6.7. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

6.7.1. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ (ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ)

Общая характеристика. Связь в молекулах галогеноводородов H–Г ковалентная полярная, длина связи в ряду HF–HCl–HBr–HI возрастает, а прочность связи уменьшается. В связи с этим термическая устойчивость галогеноводородов уменьшается от фтора к йоду. Водородные связи наиболее сильные между молекулами HF, это приводит к заметной ассоциации молекул фтороводорода, например, при комнатной температуре в основном существует димер H_2F_2 .

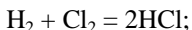
Физические свойства. При обычных условиях все галогеноводороды бесцветные газы с резким запахом, ядовиты или обладают удушающим действием. Растворимость галогеноводородов в воде высока – при 0 °C в одном объеме воды растворяется: 500 объемов HCl, 600 объемов HBr, 475 объемов HI. Растворимость HF в воде неограничена. Водный раствор HF называют плавиковой кислотой, HCl – соляной.

Получение галогеноводородов. Фтороводород получают действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:

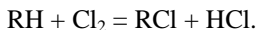


Хлороводород в промышленности получают:

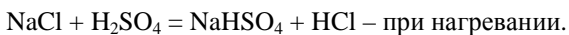
а) синтезом из простых веществ:



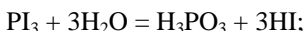
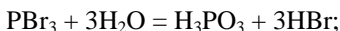
б) в реакциях хлорирования органических соединений:



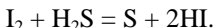
В лаборатории HCl получают действием концентрированной серной кислоты на NaCl или KCl:



Бромоводород и йодоводород получают гидролизом PBr_3 и PI_3 :



Йодоводород получают также пропусканьем сероводорода в водную суспензию йода:

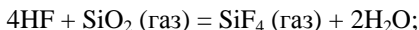


Химические свойства. В водных растворах галогеноводороды диссоциируют как кислоты:

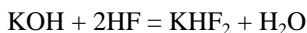


Сила галогеноводородных кислот в ряду $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}$ возрастает, HF – слабая кислота, HCl и другие – сильные.

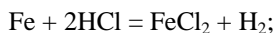
Фтороводород – способен реагировать с SiO_2 :



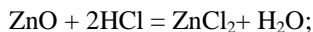
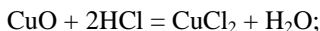
Вследствие димеризации фтороводород способен образовывать кислые соли, например при недостатке щёлочи:



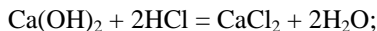
а) взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода:



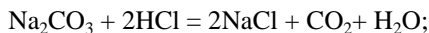
б) с основными и амфотерными оксидами:



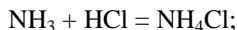
в) с основаниями:



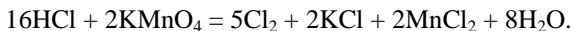
г) с солями – вытесняет более слабые кислоты:



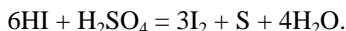
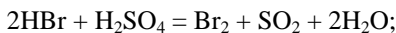
д) с аммиаком образует соли аммония:



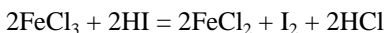
е) с сильными окислителями хлорид-ион может быть окислён до свободного хлора:



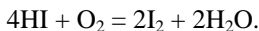
Бромоводород и йодоводород проявляют свойства, аналогичные хлороводороду, однако окисляются значительно легче, чем HCl , например концентрированной серной кислотой:



Йодоводород проявляет настолько сильные восстановительные свойства, что восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+} :



и горит при поджигании в кислороде:

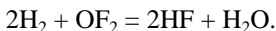


6.7.2. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

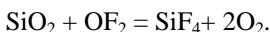
Кислородные соединения фтора. OF_2 – фторид кислорода – светло-жёлтый газ, образуется при пропускании газообразного фтора в водный раствор NaOH с массовой долей 0,02:



OF_2 – единственное соединение, в котором кислород имеет степень окисления +2. Фторид кислорода – сильнейший окислитель:



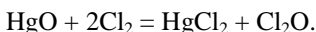
В атмосфере OF_2 горит стекло:



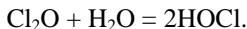
При непосредственном взаимодействии кислорода и фтора в электрическом разряде при низких температурах образуются O_2F_2 , O_3F_2 , O_4F_4 – очень нестойкие соединения.

Кислородные соединения хлора. Хлор образует соединения с кислородом, в которых степень окисления хлора равна +1, +3, +4, +5, +6, +7.

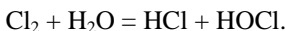
Степень окисления +1. Известны: оксид Cl_2O , хлорноватистая кислота HOCl и её соли – гипохлориты. Cl_2O – буровато-жёлтый газ с запахом, напоминающим запах хлора, ядовит. Получают оксид хлора (I) по реакции:



Хорошо растворяется в воде с образованием хлорноватистой кислоты:



Хлорноватистая кислота образуется также в хлорной воде в результате обратимой реакции:



HOCl – слабая одноосновная кислота, существует только в водных растворах, легко разлагается:

а) под действием света, при этом образуется атомарный кислород:



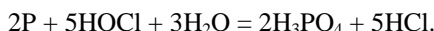
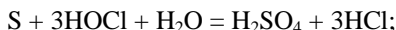
б) в присутствии водоотнимающих веществ, например P_2O_5 :



в) при нагревании:



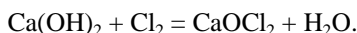
Хлорноватистая кислота – сильнейший окислитель, например, в водных растворах окисляет серу и фосфор:



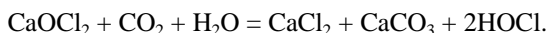
Соли $HOCl$ – гипохлориты образуются при пропускании газообразного хлора в холодный ($t < 30\text{ }^\circ\text{C}$) раствор щёлочи:



При взаимодействии хлора с увлажнённым гидроксидом кальция образуется хлорная (белильная) известь – смесь $CaCl_2$ и $Ca(OCl)_2$, формулу которой часто записывают в виде $CaOCl_2$:



На воздухе хлорная известь медленно разлагается:



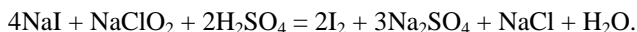
Дезинфицирующее и отбеливающее действие хлорной извести обусловлено окислительными свойствами образующейся $HOCl$.

Степень окисления +3. Известна хлористая кислота $HClO_2$ и её соли – хлориты.

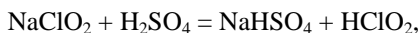
$HClO_2$ – слабая кислота, существует только в растворе, легко разлагается:



Хлористая кислота и её соли – окислители, например:



$HClO_2$ получают из солей:



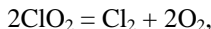
а соли – при взаимодействии ClO_2 со щелочами:



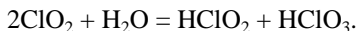
Степень окисления +4. Известен оксид ClO_2 – бурый газ с резким запахом, ядовит, образуется при восстановлении хлоратов:



ClO_2 взрывчат, при взрыве разлагается на простые вещества:

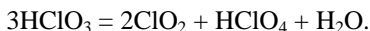


при взаимодействии с водой образует две кислоты – хлористую и хлорноватую:

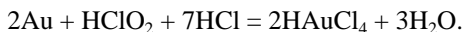


Степень окисления +5. Известна хлорноватая кислота HClO_3 и её соли – хлораты.

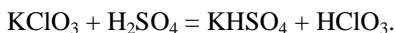
HClO_2 – сильная кислота, в свободном состоянии разлагается:



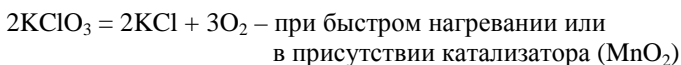
Водные растворы хлорноватой кислоты устойчивы. HClO_3 проявляет свойства кислоты-окислителя, её смеси с соляной кислотой растворяют золото:



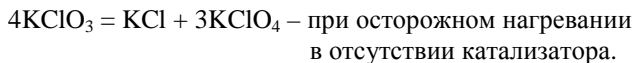
Хлорноватая кислота может быть получена при действии серной кислоты на хлораты:



Хлораты разлагаются при нагревании, например:



или



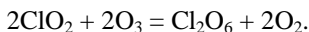
Хлораты образуются при пропускании хлора в горячий раствор щёлочи, например:



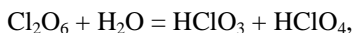
Образующийся хлорат калия выделяют, охлаждая раствор – его растворимость уменьшается при понижении температуры значительно сильнее, чем растворимость KCl .

KClO_3 – «бертоллетова соль» – применяется в пиротехнике и спичечной промышленности.

Степень окисления +6. Единственное соединение – оксид Cl_2O_6 (ClO_3) – вязкая тёмно-коричневая жидкость, образуется при окислении ClO_2 озоном:



С водой оксид хлора (VI) образует две кислоты:

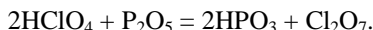


а со щелочами – соли двух кислот:



Степень окисления +7. Существует оксид Cl_2O_7 , хлорная кислота HClO_4 и её соли – перхлораты.

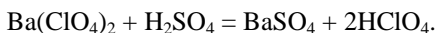
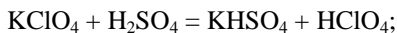
Хлорная кислота – бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость, может самопроизвольно взрываться при хранении или нагревании до 90°C . Водные растворы HClO_4 устойчивы. Хлорная кислота – самая сильная из известных кислот. При обезвоживании HClO_4 действием P_2O_5 при слабом нагревании образуется Cl_2O_7 – хлорный ангидрид:



При взаимодействии хлорного ангидрида с водой снова получается хлорная кислота:



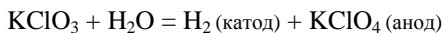
Хлорная кислота может быть вытеснена из её солей нагреванием с серной кислотой:



Соли хлорной кислоты – перхлораты – бесцветные кристаллические вещества, устойчивы до $300\dots 6000^\circ\text{C}$, при более высоких температурах разлагаются с выделением O_2 :



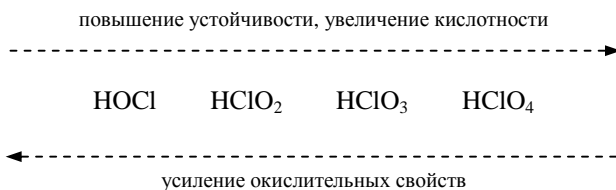
Перхлораты калия, рубидия и цезия малорастворимы в воде. Перхлорат аммония взрывается при ударе или трении, так как содержит способный к окислению катион аммония. Получают перхлораты электролизом водных растворов хлоратов:



или осторожным нагреванием хлоратов без катализаторов.

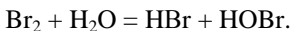
Перхлораты калия и аммония применяются в качестве компонентов пиротехнических смесей и окислителей в твердотопливных реактивных двигателях.

В ряду кислородных кислот хлора наблюдается следующая закономерность:



Кислородные соединения брома. Наиболее устойчивы кислородные соединения брома в степенях окисления +1 и +5.

Степень окисления +1. Бромноватистая кислота HOBr и её соли – гипобромиты. Сама кислота известна только в водных растворах, образуется при растворении брома в воде:



Бромноватистая кислота и её соли – сильные окислители, например:

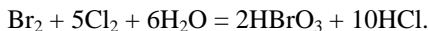


Степень окисления +5. Бромноватая кислота HBrO_3 и её соли – броматы.

Бромноватая кислота образуется при термическом разложении бромноватистой кислоты:



или при действии хлора на бромную воду:



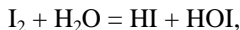
Соли HBrO_3 – броматы – образуются при взаимодействии брома со слабонагретым раствором щёлочи:



Бромноватая кислота по свойствам очень похожа на хлорноватую кислоту.

Кислородные соединения йода. Кислородные соединения йода образуются в степенях окисления +1, +3, +5, +7.

Степень окисления +1. Йодноватистая кислота HOI образуется при взаимодействии йода с водой:



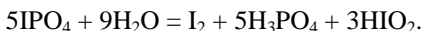
HOI – амфотерное соединение, для которого основные свойства преобладают над кислотными:



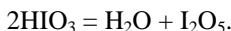
Соли йодноватистой кислоты – гипойодиты – при нагревании разлагаются:



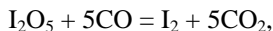
Степень окисления +3. В этой степени окисления йод ведёт себя как металл, образуя соли йода (III), например, фосфат IPO_4 , перхлорат $\text{I}(\text{ClO}_4)_3$, ацетат $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Соли йода (III) разлагаются водой:



Степень окисления +5. Йодноватая кислота HIO_3 и её соли – Йодаты. HIO_3 – бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы, при нагревании разлагаются:



Оксид йода (V) проявляет окислительные свойства:



эта реакция применяется для определения CO в воздухе.

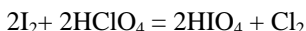
Йодноватую кислоту можно получить окислением йода концентрированной HNO_3 :



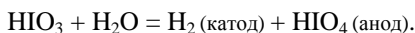
или окислением водного раствора йода хлором (аналогично бромноватой кислоте).

Степень окисления +7. Йодная кислота HIO_4 и её соли – периодаты.

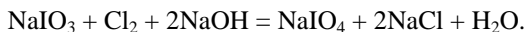
Йодную кислоту можно получить действием хлорной кислоты на йод:



или электролизом раствора HIO_3 :



Из раствора йодная кислота кристаллизуется в виде ортойодной кислоты H_5IO_6 – пятиосновной кислоты – известны соли, например Ag_5IO_6 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ и др. Также существуют мезойодная кислота H_3IO_5 и метайодная HIO_4 . Соли йодной кислоты – периодаты – могут быть получены окислением йодатов сильными окислителями, например хлором, в щелочной среде:



7. ВОДОРОД

7.1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Выделение горючего газа при взаимодействии кислот и металлов наблюдали в XVI и XVII вв. на заре становления химии как науки. Знаменитый английский физик и химик Г. Кавендиш в 1766 г. исследовал этот газ и назвал его «горючим воздухом». При сжигании «горючий воздух» давал воду, но приверженность Кавендиша теории флогистона помешала ему сделать правильные выводы. Французский химик А. Лавуазье совместно с инженером Ж. Менье, используя специальные газометры, в 1783 г. осуществил синтез воды, а затем и её анализ, разложив водяной пар раскалённым железом. Таким образом, он установил, что «горючий воздух» входит в состав воды и может быть из неё получен. В 1787 г. Лавуазье пришёл к выводу, что «горючий воздух» представляет собой простое вещество, и, следовательно, относится к числу химических элементов. Он дал ему название *hydrogene* (от греческого *hydro* – вода и *gennaō* – рождаю) – «рождающий воду». Установление состава воды положило конец «теории флогистона». Русское наименование «водород» предложил химик М.Ф. Соловьев в 1824 г. На рубеже XVIII и XIX вв. было установлено, что атом водорода очень лёгкий (по сравнению с атомами других элементов), и вес (масса) атома водорода был принят за единицу сравнения атомных масс элементов. Массе атома водорода приписали значение, равное 1.

7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ

При обычных условиях водород – газ без цвета и запаха. Водород – самый лёгкий из всех элементов: в 14,5 раза легче воздуха, слабо растворим в воде (в 100 объёмах воды при комнатной температуре растворяются 2 объёма водорода). При температуре $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении водород переходит в жидкое состояние, а при $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$ затвердевает. Из-за малой молекулярной массы он легко диффундирует (проходит) через пористые перегородки и даже через нагретую металлическую перегородку. Вот почему резиновые шарики, наполненные водородом и очень тщательно завязанные, спустя некоторое время сдуваются. При повышенной температуре водород хорошо растворим во многих металлах (никеле, платине, палладию).

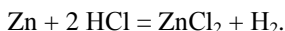
В природе водород существует в виде трёх изотопов: протий – с массовым числом 1, дейтерий – с массовым числом 2 и тритий – с массовым

числом 3. 99,98% природного водорода составляет протий. Содержание водорода в земной коре составляет 0,15%. Этот элемент входит в состав многих минералов, всех органических соединений, а также воды, которая покрывает почти 3/4 поверхности Земного шара. В свободном состоянии водород встречается в небольших количествах в верхних слоях атмосферы и некоторых природных горючих газах.

7.3. ПОЛУЧЕНИЕ

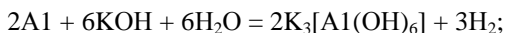
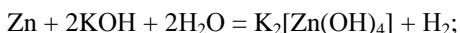
В лабораторных условиях водород получают:

1) взаимодействием металла (чаще всего цинка) с соляной или разбавленной серной кислотой:



Реакцию проводят в аппарате Киппа. В средний шар загружают гранулированный цинк, а верхний при закрытом кране заполняют раствором кислоты. В работающем аппарате кислота из верхнего шара опускается в нижнюю ёмкость, откуда попадает в средний шар, где реагирует с цинком. Реакция при открытом кране продолжается до полного растворения цинка. Если кран закрыть, водород из среднего шара не выходит и вытесняет из него кислоту в нижнюю ёмкость, откуда избыток её переходит в верхний шар. Реакция прекращается. Как только кран открывают, кислота снова контактирует с цинком, образуется водород;

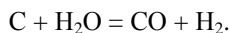
2) взаимодействием со щелочами металлов, гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами (алюминий, цинк):



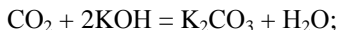
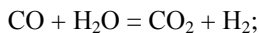
3) электролизом воды, к которой для увеличения электропроводности прибавляют электролит – щёлочь или сульфат щелочного металла. Хлориды для этой цели менее пригодны, так как при их электролитическом разложении на аноде выделяется хлор.

В промышленности водород получают другими способами:

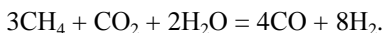
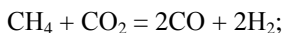
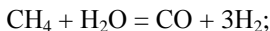
1) обработкой раскалённого угля водяным паром в специальных аппаратах – газогенераторах. В результате взаимодействия водяного пара с углеродом образуется так называемый водяной газ, состоящий из водорода и монооксида углерода:



При обработке водяного газа водяным паром в присутствии железного катализатора монооксид углерода превращается в диоксид, который легко растворяется в воде при повышенном давлении или в растворах щелочей:



2) конверсией (превращением) метана с водяным паром, углекислым газом или смесью водяного пара и углекислого газа:



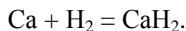
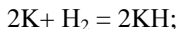
Эти процессы протекают при температуре около 1000 °С в присутствии катализатора на основе никеля с добавками оксидов магния, алюминия и других металлов. Полученная смесь может использоваться как сырьё для производства различных органических веществ (метанола, альдегидов, углеводородов и др.) или получения водорода (смесь обрабатывают водяным паром, как показано выше);

3) как побочный продукт производства хлора и гидроксидов щелочных металлов электролизом растворов их хлоридов.

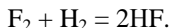
7.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Атом водорода имеет всего один электрон, поэтому при образовании химических соединений может легко отдавать его, либо образовывать одну общую электронную пару, либо присоединять ещё один электрон, образуя двухэлектронную внешнюю оболочку, как у благородного газа гелия.

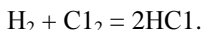
Из-за малого заряда ядра атом водорода сравнительно слабо притягивает электроны и может присоединять их только в том случае, когда другой элемент легко их отдаёт. Такими элементами являются щелочные и щёлочноземельные металлы, которые при нагревании в атмосфере водорода образуют солеобразные соединения – гидриды:



Для водорода более характерны соединения, в которых он проявляет положительную степень окисления. Он взаимодействует со многими неметаллами. В зависимости от активности неметаллов реакция может протекать с различной скоростью. Так, со фтором водород взаимодействует всегда со взрывом:

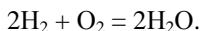


Хлор взаимодействует с водородом значительно спокойнее: в темноте и без нагревания реакция протекает довольно медленно, на свету – значительно быстрее, а при наличии инициатора (искра, нагревание) – моментально и со взрывом. Поэтому смесь хлора и водорода является гремучей и требует чрезвычайной осторожности в обращении. Водород хорошо горит в атмосфере хлора. Во всех случаях реакция водорода с хлором протекает по уравнению:



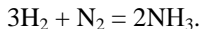
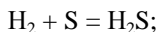
С бромом и йодом водород реагирует очень медленно.

Так же активно, как с хлором, водород реагирует и с кислородом:

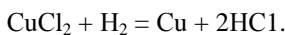
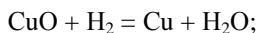


Смесь водорода с кислородом тоже является гремучей и при наличии инициатора взрывается.

С другими неметаллами водород реагирует либо при высокой температуре, либо при высоких температуре и давлении. Например, с серой водород реагирует только при нагревании, а с азотом – при нагревании и высоком давлении:



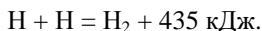
Водород может отнимать кислород или галогены от многих металлов и неметаллов. В этом случае он выступает как восстановитель:



Эти реакции используются в металлургии для получения свободных металлов. Они, как правило, протекают при высоких температурах. Чем активнее металл, тем более высокая температура требуется для его восстановления.

Атомарный водород более активен, чем молекулярный, поэтому все характерные для водорода реакции с атомарным водородом протекают более энергично. Если молекулярный водород восстанавливает металлы из солей только при нагревании, то атомарный водород может восстанавливать многие металлы из их солей даже в водных растворах.

Образование молекулы водорода из его атомов сопровождается выделением большого количества теплоты:



Если направить ток газа, содержащего атомарный водород, на твёрдое тело, то за счёт теплоты, выделяющейся вследствие образования молекул водорода из атомов, температура поверхности тела повысится до 4000 °С. Эту реакцию используют при сварочных работах.

7.5. ПРИМЕНЕНИЕ

Водород – ценное сырьё для химической промышленности. Он используется для получения аммиака, метанола, альдегидов, углеводородов, превращения жидких жиров в твёрдые (гидрогенизация), производства жидкого топлива гидрогенизацией углей и мазута. В металлургии водород используют как восстановитель оксидов или хлоридов для получения металлов и неметаллов (германия, кремния, галлия, циркония, гафния, молибдена, вольфрама и др.). Благодаря высокой температуре горения в кислороде водород применяют также при резке и сварке металлов (автоген).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данное учебное пособие включает в себя основные свойства и характеристики элементов главных подгрупп I – VII групп периодической системы Д.И. Менделеева. Подробно описаны свойства химических соединений элементов данных групп, способы их получения и применения. Наряду с общими вопросами неорганической химии в пособии представлены разделы, отражающие частные фактические сведения о представителях различных классов неорганических соединений.

В настоящем издании добавлен раздел, посвящённый физико-химическим свойствам галогенов и их соединений.

Учебное пособие будет полезным для закрепления и расширения знаний бакалавров и специалистов всех форм обучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н.Л. Общая химия : учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка ; под ред. А.И. Ермакова. – М. : Интеграл-Пресс, 2005.
2. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М. : Высшая школа, 2004.
3. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. – В 2 т. / Б.В. Некрасов. – СПб. : Лань, 2003.
4. Степин, Б.Д. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии / Б.Д. Степин. – М. : Владос, 2004.
5. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг. – М. : Высшая школа, 2003.
6. Луговик, Б.А. Общая и неорганическая химия : учебное пособие / Б.А. Луговик, Л.Г. Харитоновна. – Омск : СибГАФК, 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛЕМЕНТЫ I И II ГРУПП ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	4
1.1. Общая характеристика	4
1.2. История открытия	6
1.3. Физические свойства и распространение в природе	7
1.4. Получение	8
1.5. Химические свойства	10
1.6. Основные соединения	12
1.7. Жёсткость воды	15
1.8. Применение	17
2. ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	20
2.1. Общая характеристика	20
2.2. Бор и его соединения	21
2.2.1. История открытия	21
2.2.2. Физические свойства и распространение в природе	21
2.2.3. Получение	22
2.2.4. Химические свойства	22
2.2.5. Основные соединения бора	23
2.2.6. Применение	24
2.3. Алюминий и его соединения	24
2.3.1. История открытия	24
2.3.2. Физические свойства и распространение в природе	25
2.3.3. Получение	25
2.3.4. Химические свойства	27
2.3.5. Основные соединения алюминия	28
2.3.6. Применение	29
2.4. Галлий	30
2.5. Индий	30
2.6. Таллий	30
3. ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	31
3.1. Общая характеристика	31
3.2. Углерод и его соединения	32
3.2.1. История открытия	32
3.2.2. Физические свойства и распространение в природе	32
3.2.3. Химические свойства	34
3.2.4. Основные соединения углерода	35
3.2.5. Применение	38

3.3. Кремний и его соединения	39
3.3.1. История открытия	39
3.3.2. Физические свойства и распространение в природе	39
3.3.3. Получение	40
3.3.4. Химические свойства	40
3.3.5. Основные соединения кремния	41
3.3.6. Применение	43
3.4. Германий	44
3.5. Олово	44
3.6. Свинец	45
4. ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	46
4.1. Общая характеристика	46
4.2. Азот и его соединения	47
4.2.1. История открытия	47
4.2.2. Физические свойства и распространение в природе	47
4.2.3. Получение	47
4.2.4. Химические свойства	48
4.2.5. Основные соединения азота	49
4.2.6. Применение	58
4.3. Фосфор и его соединения	59
4.3.1. История открытия	59
4.3.2. Физические свойства и распространение в природе	59
4.3.3. Получение	61
4.3.4. Химические свойства	61
4.3.5. Основные соединения фосфора	61
4.3.6. Применение	63
4.4. Мышьяк	63
4.5. Сурьма	64
4.6. Висмут	64
5. ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	65
5.1. Общая характеристика	65
5.2. Кислород и его соединения	66
5.2.1. История открытия	66
5.2.2. Физические свойства и распространение в природе	66
5.2.3. Получение	67
5.2.4. Химические свойства	67
5.2.5. Применение	69

5.3. Сера и её соединения	69
5.3.1. История открытия	69
5.3.2. Физические свойства и распространение в природе	70
5.3.3. Получение	70
5.3.4. Химические свойства	71
5.3.5. Применение	73
5.4. Селен	73
5.5. Теллур	73
5.6. Полоний	74
6. ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ	75
6.1. Общая характеристика	75
6.2. История открытия	75
6.3. Физические свойства и распространение в природе	77
6.4. Получение	78
6.5. Химические свойства	79
6.6. Применение	81
6.7. Основные соединения галогенов	82
6.7.1. Водородные соединения галогенов (галогеноводороды) ...	82
6.7.2. Кислородные соединения галогенов	84
7. ВОДОРОД	90
7.1. История открытия	90
7.2. Физические свойства и распространение в природе	90
7.3. Получение	91
7.4. Химические свойства	92
7.5. Применение	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96

Учебное издание

ГЛАДЫШЕВА Ирина Владимировна,
НИКИФОРОВА Елена Юрьевна,
КОНДРАКОВА Елена Юрьевна

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Редактор Л.В. Комбарова

Инженер по компьютерному макетированию М.Н. Рыжкова

Подписано в печать 13.03.2013.

Формат 60 × 84/16. 5,81 усл. печ. л. Тираж 150 экз. Заказ № 102

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14